

炭酸鹽の滲炭速度増加の原因に就て

(大正十五年十一月下旬日本鐵鋼
協會第二回講演大會講演前刷)

高 橋 源 助

目 次

I. 緒 言

II. 豫備實驗

- A. 炭酸鹽が酸化炭素によつて滲炭の速度に及ぼす影響
- B. 炭酸鹽が大洲田及酸化炭素間の平衡状態に及ぼす影響
- C. 炭酸鹽の分解温度

III. 炭酸鹽の滲炭速度増加の原因に關する從來の學說の不合理

- A. 炭酸鹽の存在は多量の CO よりも滲炭速度を著しく増加すること
- B. 炭酸鹽は其分解しつつある時でなくとも滲炭速度を増加すること
- C. CO 氣流中で滲炭する場合に炭酸鹽の存在は炭素なしでも滲炭速度を増加すること
- D. 炭酸鹽と炭素とが作用して生ずる CO が滲炭を助くるにあらざることを

IV. 炭酸鹽が滲炭速度を増加する原因

V. 炭酸鹽の作用に關する著者の見解を確むる諸事實

- A. 炭酸鹽が CO より炭素を分離する働きを有すること
- B. 炭酸鹽が CO を分解する作用の大なること
- C. 鐵に達する發生期炭素の多量なる程滲炭速度大なること
- D. 發生期炭素を生ずべき物質の存在は滲炭速度を増加すること
- E. 發生期炭素の發生少き状態に於ては炭酸鹽が滲炭速度を増加する程度も少ないこと
- F. CO 瓦斯のない場合には炭酸鹽は滲炭速度を増さないこと
- G. 發生期の炭素は容易に鐵に滲入すること

VI. 概 括

I 緒 言

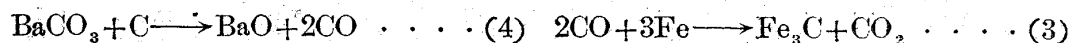
鐵又は鋼に滲炭を施すに當つて、滲炭劑として炭素のみを使用するよりも、これに BaCO_3 を混じて使用すれば、滲炭速度の大なる事は、1861 年に Caron によつて初めて發見された事柄である。而して BaCO_3 の如くかゝる働きを有する物は、他に數種ある事が其後追々知られたのである。即ちバリウムと同じくアルカリ土金屬に屬するストロンシウムの炭酸鹽 SrCO_3 や、アルカリ金屬の炭酸鹽 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 等はそれである。以下單に炭酸鹽と記すは、是等の炭酸鹽を意味するのである。

これらの炭酸鹽の存在は何故に滲炭速度を増加せしむるか、これを吟味して其原因を明かにするは、本研究の目的とする所である。此原因を極むる事は滲炭に關する研究上極めて重要な事柄であるが、事實の發見されてより 60 餘年經過したる今日其明快なる説明がない。これに關し現今一般に信ぜら

れて居る學説は、次式に示す如く、是等の炭酸鹽が分解して CO_2 を出し、其 CO_2 が炭素と作用しし CO を作り、其 CO が鐵に作用して滲炭するからであると云ふのである。



但 BaCO_3 の如く分解し易からざるものゝ場合には、次式に示す如く、之れが炭素と作用して金屬酸化物と CO を生じ、其 CO が鐵と作用して滲炭するからであると云ふのである。



II 豫 備 實 験

炭酸鹽の滲炭速度増加の原因を論ずるに先立ち、先づそれが速度を如何に増加するかを吟味し、次に其原因調査の必要より、炭酸鹽が大洲田と酸化炭素間の平衡状態に及ぼす影響並びに炭酸鹽の分解温度に就て研究を行つたのである。

(A) 炭酸鹽が酸化炭素による滲炭の速度に及ぼす影響。

(a) 木炭に炭酸鹽を混合して滲炭する場合。

木炭に炭酸鹽を混合して使用すれば、木炭のみの時よりも滲炭速度が如何に増加するものであるか、又其速度が木炭に混合する炭酸鹽の量の多少によつて如何なる影響をうくるものであるか、これを吟味するために、先ず 1cm^2 に付約 710 目の篩にかけたる楢炭粉末及これに炭酸鹽を色々の割合によく混合したるものを滲炭剤として、一定温度にて一定時間試料に滲炭を施し、顯微鏡によつて滲炭量を判定し各の場合の滲炭速度を比較したのである。こゝに速度と述べたるは、一定時間に滲炭する炭素の量と滲入する深さを意味するのである。滲炭装置は中央に試料を入れたる磁製管に滲炭剤を固く詰め、其兩端を石綿にて固く栓をなし、これを電氣爐にて加熱したのである。加熱温度、加熱時間、試料の種類及寸法等は第1表に示し、滲炭の結果は第1—6圖に示した。

第 1 表

添 加 物 質	加 熱 温 度			加 熱 時 間(分)			試 料		圖面番號
	試料を爐 に入れた る時	保 持	試料を爐 より出 したる時	上 昇	保 持	降 下	寸 法(耗)	質	
BaCO_3	常 温	950	650	21	120	23	$5 \times 5 \times 12$	ア-ムコ鐵	1
"	"	1,000	600	37	100	46	10直徑 $\times$ 13長	0.1%C 鋼	2
SrCO_3	250	950	650	40	100	33	6.35直徑 $\times$ 12.7長	ア-ムコ鐵	3
Li_2CO_3	600	"	600	26	105	28	$5 \times 5 \times 12$	"	4
Na_2CO_3	常 温	"	650	21	120	23	"	"	5
K_2CO_3	400	"	500	28	105	53	"	"	6

温度は攝氏にて表はしたもので、以下亦同前である。

之等の結果を見るに、 BaCO_3 の場合は BaCO_3 30% に達したる時、滲炭が最大となり、60% に達す

る迄同一の結果を示し、尙それ以上 BaCO_3 を加ふれば却つて滲炭の速度を減じて居る。 SrCO_3 の場合は SrCO_3 10% にして滲炭の速度が最大となり、約 50% に達するも同一の結果を示して居る。又 SrCO_3 の割合多きに過ぐる時も却つて其速度を減するのである。 Li_2CO_3 の場合は Li_2CO_3 3% にてすでに最大の速度を表はし、50% に達するも尙同一の結果を示して居る。しかし Li_2CO_3 の割合多きに失する時は滲炭の度合が場所によつて不同を來すのである。これは Li_2CO_3 が融解して試料に附着するためであると考えられる。 NaCO_3 の場合は約 8.5% にて滲炭の速度が最大となり、約 50% に達するも同一の結果を示して居る。これ亦多量に過ぐる時は、 Li_2CO_3 の場合を同じ理由に依て、滲炭の度合に不同を來たし或場所は Na_2CO_3 約 40% 或他の場所は約 8.5% の時の滲炭程度を示すに至るのである。 K_2CO_3 の場合は K_2CO_3 約 15% の時滲炭速度が最大となり、それ以上増加する時は次第に滲炭速度を減少するのである。 BaCO_3 SrCO_3 又は Li_2CO_3 の割合が或程度以上に多い時に却つて滲炭の速度を減ずるのは、高温度にて炭酸鹽は容積を減ずるため、試料を入れた管の内外瓦斯が容易に出入するに至る爲めと思はれる。蓋付釉藥磁製管内にて外氣の侵入を防ぐ装置の許にて試験を行へば、 BaCO_3 が 40% の時と 90% の時とは同じ結果を示し、又 K_2CO_3 15% の時と 50% の時とは同じ結果を示すからである。

(B) 炭酸鹽が大洲田及酸化炭素間の平衡状態に及ぼす影響。

炭酸鹽が滲炭の速度を早むる事は上に述べたが、炭酸鹽は大洲田と酸化炭素間の化學平衡に影響を與ふるものであるか否や、これを確むるため次の実験を行つたのである。實驗の方法と装置並びに混合瓦斯と試料の製法等は、著者が先きに大洲田と酸化炭素間の化學平衡に關する研究(金屬の研究, 2, 1925, 781.) に於けるものと殆んど同様である。但今回使用した電氣爐は 950°C の時爐の中央約 15 cm が同一温度たるものである。又今回は磁製ボートに試料だけを載せたる場合と、試料及炭酸鹽を入れたる場合とを比較した。何れも爐の中にある釉藥付磁製管が保持温度に達した時其中に入れたのである。尙又混合瓦斯を保持時間中のみ通して温度の降下中は通さなかつた。此の如くして得たる實驗の結果は第 2 表に示した通りである。

第 2 表

試 驗 番 號	炭酸鹽	保持 温度 $^\circ\text{C}$	瓦斯組成 $\text{CO}\%$ $\text{CO}_2\%$	試料寸法 mm	加 熱 前 試料 $\text{C}\%$	保 持 時 間 分	冷却時 間(725 $^\circ\text{C}$ 迄) 分	瓦斯速 度立 (毎時)	加熱後 試料 $\text{C}\%$	摘 要
1 a	なし	950	86 14	0.4×7×14	0-1.8	180	11	3.62	0.15	
" b	BaCO_3	"	" "	"	"	"	"	"	"	
2 a	なし	"	92 8	1.3×8×15	0-2.0	300 300 150	11 8 11	2.20 2.46 4.50	0.25	同じ試料を三回繰返して加熱す
" b	BaCO	"	" "	"	"	300 300 150	11 8 11	2.20 2.46 4.50	0.25	"
3 a	なし	920	96 4	"	"	290 280	13 13	2.14 2.21	0.8	同じ試料を二回繰返して加熱す

"	b	BaCO ₃	"	"	"	"	"	290 280	13 13	2.14 2.21	0.8	"
4	a	なし	850	93	7	0.4 × 7 × 14	0.15-0.9 -1.8	280	8	2.58	0.9	"
"	b	SrCO ₃	"	"	"	"	0.3-0.9 -1.3	"	"	"	0.9	"
5	a	なし	950	94	6	"	0.1-0.15 -0.9	285	13	2.08	0.35	"
"	b	Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	0.1-0.15 -0.9	"	"	"	0.35	"

之等の結果を見るに炭酸鹽は大洲田及酸化炭素間の平衡状態に變化を與へない。即ち壓力溫度瓦斯組成を一定の値に保ちて平衡状態に達せしめたる時の大洲田中の炭素量は加熱中炭酸鹽が存在するもせざるも同一の値なる事がわかる。

(C) 炭酸鹽の分解溫度

炭酸鹽の分解溫度に關する文献は數多ある。CaCO₃ に就ては Johnston (Journ. Ann. Chem. Soc., 32, 1910, 938.), SrCO₃ に就ては Brill (Zeits. anorg. Chem., 45, 1905, 275.), BaCO₃ に就ては Finkelstein (Ber., 39, 1906, 1585.), Li₂CO₃ 及 Na₂CO₃ に就ては Johnston (Zeits. phys. Chem., 62, 1908, 342-343.), K₂CO₃ に就ては Leblanc (A Comprehensive treatise on inorg. & thor. Chem., 2, 1922, 750.) の研究等は其主なるもので、第7圖はこれらのものを表はしたるのである。又同圖に於ける曲線 AB は



の平衡状態に於ける溫度と CO₂ の分壓との關係を表はすもので、これは 850 °C 以上は Rhead 及 Wheeler (Trans. Journ. Chem. Soc., 97-2, 1910, 2189.), 800 °C 以下は Boudourward (Ann. Chim. et phys., 24, 1901.) の測定結果によるものである。而して此等の諸炭酸鹽は酸化物と CO₂ とに分解するのであるが、BaCO₃ は Finkelstein (前出) の研究によれば高溫度にて次の二つの式



にて表はさるゝ二段の變化を起し、比較的低温度に於ける分解は (A) 式に従ひ、1020 °C 邊にてはすでに第二段の分解をもなすといふのである。それで BaCO₃ に就ては二つの曲線に依つて表はしたのである。

これらの文献に示された分解壓は周圍に CO₂ のみの瓦斯が存在する場合のものであるが、本問題の研究に於て必要とする所は尙此場合のもの以外に、初め空氣の満ちたる容器にて炭素と共に加熱されたる場合、又空氣及 CO 氣流の中にて加熱されたる場合に如何なる溫度にて分解するか其大體を知る事である。これを吟味するに熱天秤を使用した、熱天秤に關しては度々發表 (本多、金屬の研究, 1, 1924, 546; 齋藤、日本鑛業會誌, 大正 14 年 9 月號) されて居るに由て、其裝置や使用法に關する説明は省略して唯其結果だけを記そう。

即ち空氣々流中にて加熱したる場合には第3表及第8—13圖に示すが如く、CaCO₃ は約 610 °C、

SrCO₃ は約 825 °C、BaCO₃ は約 980 °C、Li₂CO₃ は約 670 °C、Na₂CO₃ は約 770 °C、K₂CO₃ は約 880 °C から分解を起して居る。此等の温度を第 7 圖と對照すれば何れも CO₂ 約 2—3 mm の壓力に相當するによつて、此等の分解壓が高きに失するが如く思はれるが、これは爐の中にて僅かの CO₂ が生ずるのと、これ以下の温度に於ては分解速度が至つて緩慢なるに原因するものと思はれる。次に CO 氣流中にて加熱したる場合には、CaCO₃ は 820 °C 邊から分解を起し、BaCO₃ 及 SrCO₃ は 1,100 °C 迄達するも分解せず又 Li₂CO₃、Na₂CO₃ 及 K₂CO₃ は 930 °C に達するも分解を起さない。是等のアルカリ金屬の炭酸鹽は尙遙かに温度を高むるも分解せないものと思はれるが、炭酸アルカリは熔融すると磁器及白金は侵蝕せられるため、銀の容器を使用したによつて尙高温の場合に就て實驗する事が不能であつた。(アルカリ土金屬の炭酸鹽の場合には磁製坩堝を用ひた。) 次に初め空氣の満ちたる爐中にて木炭を周圍に置いて加熱する場合には、CaCO₃ は 820 °C 邊にて分解を初め、SrCO₃ は温度の上昇速度緩慢なる時は 1,100 °C に達するも分解を起さないが、其速度可成大なる時は 1,000 °C 又はそれ以下の温度に於ても分解を起し、BaCO₃ は 1,100 °C 迄高むるも、又 Na₂CO₃ 及 K₂CO₃ は 930 °C 迄高むるも分解を起さない。Na₂CO₃、K₂CO₃ 等は尙遙か高温に於ても分解せざるものと思はれる。Li₂CO₃ は 690 °C 邊から分解を起すが、其速度は至つて緩慢で、又温度の上昇を止め温度を一定に保つ時は暫時にして分解を止める。即ち第 11 圖に示したる例に於て 0.2 gr の試料を含有する、CO₂ は 0.119 gr であるが、分解を止むる迄に減少したる量は僅かに 0.015 gr に過ぎない。第 8—13 圖は上に述べたる諸炭酸鹽の分解の模様を示したる類例である。圖中重量變化の量は望遠鏡に現はれたる尺度の變化によつて表はした。又上記の實驗に於ける實驗の條件及分解温度は第 3 表に示した。

第 3 表

炭酸鹽	狀 態	試料重量 gr	瓦斯速度 立(毎分)	温 度 上 昇 速 度 °C (毎 分)		圖面番號	分解温度 °C	備 考
CaCO ₃	空氣々流	0.1	0.086	450°C 以下 2.5	450°C 以上 1.25	8	610	
"	CO "	0.2	0.125	800 " 10.0	800 " 5.0	"	820	
"	粉狀砂 糖炭	0.1	—	700 " 2.5	700 " 1.25	"	820	
SrCO ₃	空氣々流	0.1	0.108	750 " 5.0	750 " 2.5	9	825	
"	CO "	0.2	0.15	900 " 5.0	900 " 2.5	"	1,100 以上	
"	粉狀木炭	0.1	—	900 " 2.5 960 " 10.0	900 " 1.25 960 " 5.0	"	1,100 以上 1,000	
BaCO ₃	空氣々流	0.2	0.089	950 " 1.25	950 " 0.625	10	980	1050°C に達した る後重量變化な くなる迄其温度 に保つ
"	CO "	0.3	0.075	900 " 2.5	900 " 1.25	"	1,100 以上	
"	粉狀砂 糖炭	0.3	—	900 " 2.5	900 " 1.25	"	1,100 以上	
Li ₂ CO ₃	空氣々流	0.3	0.21	2.5		11	670	
"	CO "	0.3	0.26	2.5		"	930 以上	
"	粒狀木炭	0.2	—	5.0		"	690	
Na ₂ CO ₃	空氣々流	0.4	0.185	"		12	770	

"	CO "	0.4	0.213	"	"	930以上
"	粒狀木炭	0.4	—	"	"	930以上
K ₂ CO ₃	空氣々流	0.2	0.227	"	13	880
"	CO "	0.2	0.261	"	"	930以上
"	粒狀木炭	0.2	—	"	"	930以上

CO の分解速度は極めて緩慢なものであるが其 CO 氣流中に於て分解温度の著しく上昇する事は本研究に極めて重要な事柄である。其理由に就いては後章に於て詳細論ずる事にする。

III 炭酸鹽の滲炭速度増加の原因に関する從來の學說の不合理

(A) 炭酸鹽の存在は多量の CO よりも滲炭速度を著しく増加すること。

炭酸鹽の滲炭速度増加の原因は從來の學說の如く其分解より來る CO₂ が炭素と作用して CO を作りそれが鐵に作用するのであるとすれば、滲炭劑として木炭を使用して多量の CO を送り乍ら滲炭を施すならば、CO を送らずに木炭に炭酸鹽を混合して滲炭を施す場合に比し滲炭の速度が大なるべき筈である。何となれば炭酸鹽の分解に因て生ずる CO₂ より發生する CO は其量極めて僅少であるからである。因てこれを確かむる爲め諸種の炭酸鹽に就て次の實驗を行つたのである。即ち滲炭劑と試料を薄き石綿紙に包みこれを粘藥付磁製管に入れて外氣の浸入せない装置の下にこれを電氣爐にて加熱し磁製管内の瓦斯を色々に變へて滲炭を施したのである。實驗の結果は第4表に示した。

第 4 表

試験 番號	滲炭劑	加熱 温度 °C	加熱時間(分)			試料		滲炭程度				摘 要
			上昇 650°C より	保時	降下 650°C 迄	寸法 mm	質	0% 最大	0.9% 以上 m/m	0.9% 附近 m/m	0.9% 以下 m/m	
1	木炭粉末 7.2瓦	950	21	120	22	5×5×10	アーム コ鐵	0.9	0	0.1	1.3	初め管の中の空氣をポンプで非氣しCOを置換す。毎時2.2立の割にCOを通す
2	木炭粉末 BaCO ₃ 7.2瓦 4.8瓦	"	"	"	"	"	"	1.3	0.3	0.2	0.9	初め管の中の瓦斯を空氣となし其後外部より瓦斯を送らず
3	" "	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15分毎に多量の空氣を通す
4	" "	"	"	"	"	"	"	1.5	0.425	0.15	0.925	初め管中の空氣を排除して CO を置換す。毎時2.2立の割にCOを通す
5	" "	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	加熱前及900度の時多量のCOを通す 其他は毎時2.2立の割にCOを通す
6	木炭粉末 Na ₂ CO ₃ 7.2瓦 4.8瓦	"	"	"	"	"	"	1.3	0.3	0.2	0.9	15分毎に多量の空氣を通す
7	" "	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	30分毎に多量の空氣を通す
8	木炭粒 100%	"	"	"	"	"	"	1.0	0.15	0.15	0.95	毎時2.2立の割にCOを通す
9	木炭粒 Na ₂ CO ₃ 70% 30%	"	"	"	"	"	"	1.4	0.45	"	1.1	初め管の中の瓦斯を空氣となし其後外部より瓦斯を送らず

之に依て見れば例(1)(8)の如く木炭のみの場合は CO 氣流中にて加熱するも、例(2)(9)の如く木炭に炭酸鹽を混合したる場合に比し滲炭の速度が著しく少ない。又炭酸鹽を混合したものは例(3)(6)(7)の如く時々空氣を吹き込みて CO の濃度を少なからしめた場合でも、炭酸鹽を加へないで木炭に CO 氣流を通じた場合よりも滲炭量が多いのである。炭酸鹽存在のために CO が發生するとしても其量至つて少いによつて、從來の學說に従へば多量の CO 氣流中で滲炭する場合には木炭に炭酸鹽を混するも(例4及5)混ぜざるも(例1)滲炭の速度に變化がない筈であるが、炭酸鹽の存在が著

しく滲炭の速度を増加する。此事實は從來の學說によつて説明し得ざる所である。第4表に示したる例は滲炭促進劑として工業上最も多く用ゐられる BaCO_3 及 Na_2CO_3 に就て實驗した結果であるが、 SrCO_3 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 等の場合も同様の實驗結果を表はして居る。

(B) 炭酸鹽は其分解しつゝある時でなくとも滲炭速度を増加すること。

從來の學說によれば炭酸鹽が滲炭速度を増加する爲には滲炭作用中炭酸鹽より CO_2 の絶えず發生することが必要なる條件であるが、第I章C項に示す所によれば木炭と共に加熱する場合には BaCO_3 は $1,100^\circ\text{C}$ に於ても分解せず Na_2CO_3 、 K_2CO_3 は 930°C に於ても分解を起さない、然るに實驗の結果はかかる分解せざる溫度に於て炭酸鹽の存在が木炭のみの場合に比し遙かに滲炭速度を増加するのである。第5表は種々の條件の下に滲炭速度を比較した結果である。

第 5 表

試験 番 號	滲炭劑	加熱 溫度	加熱時間(分)			試 材 法 m/m	質	滲炭程 度				摘 要
			上昇 常溫 より	保持	降下 650 °C迄			最大 0%	0.9%CO 以上 m/m	0.9%CO 近 附 m/m	0.9%CO 以下 m/m	
1 a	粒狀木炭 100%	850	18	120	17	6.3直徑×13長	アーム コ鐵	0.2	0	0	0.2	試料と滲炭劑を磁製ボ ートにab別々にのせ abの試料を75mmへ だて同一の釉藥付磁製 管に入れ外氣の侵入を 絶ちて加熱す
" b	粒狀木炭 BaCO_3 70% 30%	"	"	"	"	"	"	0.9	0	0	0.25	
2 a	粉狀木炭 100%	950	21	"	23	5×5×10	"	0.2	0	0	0.8	
" b	粉狀木炭 BaCO_3 60% 40%	"	"	"	"	"	"	1.3	0.3	0.2	1.0	
3 a	油煙炭 6瓦	"	33	"	26	6.3直徑×13長	"	0.1 以下	0	0	—	試料と滲炭劑を一緒に 磁製管に固く詰め其兩 端を石綿にて栓をなし て加熱す
" b	" BaCO_3 1.98瓦	"	"	"	"	"	"	0.9	0	0.3	0.85	
4 a	粉狀木炭 6瓦	900	36	100	29	11直徑×12長	0.1%CO 鋼	0.2	0	0	0.4	試料と石綿の薄紙に包 みたる滲炭劑を釉藥付 磁製管に入れ外氣の侵 入を絶ちて加熱す。試 料と滲炭劑と25耗へ だつ
" b	" BaCO_3 4瓦	"	"	"	"	"	"	0.9	0	0.2	0.6	
5 a	砂糖炭 10瓦	930	90	240	25	6.3直徑×13長	アーム コ鋼	1.2	0.25	0.25	1.4	試料と滲炭劑を一緒に 磁製管に固く詰め其兩 端を石綿にて栓をなし て加熱す
" b	" Na_2CO_3 5瓦	"	"	"	"	"	"	1.4	0.5	0.40	1.2	
6 a	粉狀木炭 100%	"	21	120	22	5×5×10	電解鐵	0.5	0	0	1.2	試料と滲炭劑を一緒に 磁製管に固く詰め其兩 端を石綿にて栓をなし て加熱す
" b	粉狀木炭 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 80% 20%	"	"	"	"	"	"	1.3	0.35	0.10	1.55	
7 a	粉狀木炭 100%	"	"	"	"	"	"	0.5	0	0	1.2	試料と滲炭劑を一緒に 磁製管に固く詰め其兩 端を石綿にて栓をなし て加熱す
" b	粉狀木炭 K_2CO_3 80% 20%	"	"	"	"	"	"	1.3	0.35	0.20	1.05	

上記の實驗は炭酸鹽と炭素とをよく混ぜず少しく距てゝ置いて加熱した場合の分解溫度(第3表参照)以下で行つたものであるが、之等の分解溫度は炭素と混合して加熱したる場合のものと同一なるや否や確かでないため更に次の實驗を行つた。即ち Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 及 K_2CO_3 の場合に於ては炭と炭酸鹽とを混合して $1,000^\circ\text{C}$ で5時間加熱し最早瓦斯の發生止みたる後其中に試料を入れ、然る後

滲炭管中の瓦斯を CO にて置き換へ尙 1 時間加熱して炭酸鹽の影響を調べたが、試料を入れた以後に於ても瓦斯發生はなかつた。BaCO₃、SrCO₃ の場合に於ては最初より試料を滲炭剤と共に加熱したが、此場合には該炭酸鹽は加熱中少しも分解せざる事を確かめたのである。即ち炭は前以て 1,000 °C にて 2 時間加熱する事に依て最早瓦斯の發生せないものとなし、炭のみのものと炭に炭酸鹽を混合したものとに就て加熱中瓦斯容積の増加を比較してこれを確かめたのである。此 BaCO₃、SrCO₃ の場合には加熱の初め及滲炭温度に達したる時滲炭管中の瓦斯を CO にて置き換へた。實驗の結果は第 6 表に示す如く炭酸鹽が CO₂ を發生して居る時でなくとも、炭酸鹽を混じたる場合のものが然らざるものに比し滲炭速度の遙かに大なるを示して居る。これ從來の學說に因て説明し得ない事實である。

第 6 表

試験 番 號	滲炭 剤	加熱 温度	加熱時間(分)			試料		滲炭程度			
			上昇 常溫 より	保持	降下 650°C 迄	寸法 (m/m)	質	最大 C%	0.9%C 以上 m/m	0.9%C 附近 m/m	0.9%C 以下 m/m
1a	砂糖炭 1.1瓦	950	26	90	26	6.3直径×13長	アームコ鐵	0.4	0	0	0.80
" b	" BaCO ₃ 1.0瓦	"	"	"	"	"	"	1.1	0.17	0.18	0.65
2a	" —	900	24	"	18	"	"	0.35	0	0	0.58
" b	" SrCO ₃ 0.9瓦	"	"	"	"	"	"	0.9	0	0.10	0.70
3a	砂糖炭	950	0	"	28	"	"	0.6	0	0	0.75
" b	" Li ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	1.3	0.40	0.15	0.65
4a	" —	"	"	120	30	"	"	0.6	0	0	1.00
" b	" Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	1.1	0.35	0.17	0.98
5a	" —	"	"	140	"	"	"	0.3	0	0	0.95
" b	" K ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	1.3	0.45	0.18	1.00

滲炭剤は試料 ab を別々に磁製ボートに載せ釉藥付磁製管の中に入れ外氣の侵入せない装置の下に加熱した。而して 3a 3b の試料及滲炭剤を入れたる容器は試料間の距離が 50 mm になる様にへだて、同一の釉藥付磁製管に入れ、其他の試料及滲炭剤は ab 別々の釉藥付磁製管の中で同一の爐で同時に加熱したのである。

(C) CO 氣流中で滲炭する場合炭酸鹽存在せば炭素なしでも滲炭速度を増加すること。

炭酸鹽が滲炭の速度を増加する原因が從來の學說によるものとすれば、木炭を使用せずに CO 氣流中にて滲炭する場合に炭酸鹽の存在が滲炭速度に影響を及ぼす筈はない。何となれば炭酸鹽が分解して CO₂ を生じて之が作用すべき炭素が存在せないからである。然るに木炭を使用せず唯 CO 氣流の中で滲炭を施す場合に於ても、第 7—9 表に示すが如く炭酸鹽の存在が滲炭の速度を大に増加するのである。これ從來の學說の不合理なることを示すものである。

此等の實驗に於ては各炭酸鹽を磁製ボートにのせ釉藥付磁製管内にて加熱したが、アルカリ金屬の炭酸鹽は溶解すると同時に此磁製ボートと作用して多少分解を起すのである。第 7 表は加熱中炭酸の

一部又は全部が分解する場合のもの、第8表は加熱中炭酸鹽が少しも分解せない場合のもの、第9表は炭酸鹽が分解するだけ分解して全く分解の止んだ後試料を入れそれと共に加熱したる場合のものである。

第 7 表

試験 番 號	滲炭劑	瓦斯速度 立(毎時)	加熱 溫度	加熱時間(分)			試料		滲炭程度				摘 要
				上昇 常溫より	保持	降下 650°C迄	寸法 m/m	質	最大量 C%	0.9%C 以上 m/m	0.9%C 附近 m/m	0.9%C 以下 m/m	
1a	CO —	2.3	1000	不明	180	不明	6.3直徑 ×13長	アーム コ鐵	0.3	0	0	1.20	試料と CaCO ₃ と 25mmへ だつ 試料と Li ₂ CO ₃ と25mm へだつ
" b	" CaCO ₃	"	"	"	"	"	"	"	1.2	0.28	0.24	1.28	
2a	" —	3.0	950	33	"	26	"	"	0.1	0	0	0.50	
" b	" Li ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	"	0.8	0	0	1.40	
3a	" —	2.2	"	"	70	19	"	"	0.3	0	0	0.70	
" b	" Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	"	1.2	0.16	0.19	0.65	

第 8 表

試験 番 號	滲炭劑	瓦斯速度 立(毎時)	滲炭 溫度	加熱時間(分)			試料		滲炭程度				試料と炭 酸鹽との 間の距離 m/m
				上昇 常溫より	保持	降下 650°C迄	寸法 m/m	質	最大量 C%	0.9%C 以上 m/m	0.9%C 附近 m/m	0.9%C 以下 m/m	
1a	CO —	3	950	33	180	26	6.3直徑 ×13長	アーム コ鐵	0.1	0	0	0.50	100
" b	" BaCO ₃	"	"	"	"	"	"	"	0.5	0	0	1.30	25
2a	" —	2.08	850	34	120	27	"	"	0.2	0	0	0.35	25
" b	" BaCO ₃	"	"	"	"	"	"	"	1.2	0.13	0.07	0.46	0
3a	" —	2.8	900	0	"	30	"	"	0.25	0	0	0.65	100
" b	" BaCO ₃	2.3	"	"	"	"	"	"	1.20	0.25	0.10	0.55	0
4a	" —	2.8	"	"	"	"	"	"	0.25	0	0	0.60	100
" b	" SrCO ₃	"	"	"	"	"	"	"	1.25	0.25	0.13	0.72	0
5a	" —	1.8	"	"	60	15	"	"	0.20	0	0	0.40	100
" b	" SrCO ₃	"	"	"	"	"	"	"	1.20	0.10	0.10	0.40	0
6a	" —	2.0	780	"	90	"	"	"	0	0	0	0	75
" b	" Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	"	0.9	0	0.10	0.10	0

第 9 表

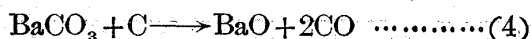
試験 番 號	滲炭劑	瓦斯速度 立(毎時)	滲炭 溫度	加熱時間(分)			試料		滲炭程度			
				上昇 常溫より	保持	降下 650°C迄	寸法 m/m	質	最大量 C%	0.9%C 以上 m/m	0.9%C 附近 m/m	0.9%C 以下 m/m
1a	CO —	1.95	950	0	70	20	6.3直徑 ×13長	アーム コ鐵	0.2	0	0	0.65
" b	" Li ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	"	0.9	"	0.10	0.90
2a	" —	2.0	"	"	90	18	"	"	0.2	"	0	0.60
" b	" Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	"	0.9	"	0.25	0.85
3a	" —	5.0	920	"	70	25	"	"	0.2	"	0	0.57
" b	" K ₂ CO ₃	"	"	"	"	"	"	"	0.9	"	0.05	0.7

備考 第9表に示したる實驗に於て(a)は炭酸鹽より試料を 75 耗へたて、(b)は試料を炭酸鹽の上にのせたる場合のものである。

(D) 炭酸鹽と炭素とが作用して生ずる CO が滲炭を助くるにあらざること。

又 BaCO_3 の作用に就て從來考へて居る如く、炭酸鹽と炭素と作用して CO を發生するとしても、前項に記したる如く炭酸鹽の存在は多量の CO 瓦斯のみよりも滲炭速度を増加するのである。又此學説は CO を常に發生する事が必要條件であるが、前項(B)に記したる實驗によれば瓦斯の發生して居る時でなくとも炭酸鹽が滲炭速度を増加するのである。尙又此學説は炭素の存在を必要條件として居るが、前項(C)に記した如く炭素を使用せざるも矢張炭酸鹽は滲炭速度を増加するのである。是等の事實より考ふる時は炭酸鹽と炭素が直接作用すると云ふ從來の學説も亦正當なる説明とは思はれない。

又 BaCO_3 の如き分解壓の小なるものが 900°C 邊にて木炭や砂糖炭の如き炭素と化合して CO を作り出すとは考へられない。何となれば



なる反應は次の兩反應



の合成したるものであるから、(4)式の反應が進行するためには、(6)式の平衡狀態に於ける CO_2 の壓力が(2)式の平衡狀態に於ける CO_2 の分壓よりも大きくなければならぬ。然るに第 7 圖に見る如く 900°C 邊にては(2)式の平衡狀態に於ける CO_2 の分壓は BaCO_3 の分解壓よりも大きいに因て(4)式の反應は起り得ないのである。

IV 炭酸鹽が滲炭速度を増加する原因

此の如く炭酸鹽が滲炭速度を増す原因に就ての從來の學説は不合理であるが、炭酸鹽が滲炭の速度を増加するのは炭酸鹽と鐵との間の直接作用より起るのでないことは次の諸實驗に依て知られる。

炭酸鹽を鐵に接觸せしめず互に二三種分離せしむるも矢張これらの炭酸鹽は滲炭速度を増加するのである。第 10 表は其結果を示す。實驗は試料を滲炭剤より 25 mm へだて、釉藥付磁製管に入れ外氣の侵入せない狀況の下に加熱したるものである。

第 10 表

試験番號	滲炭剤	加熱温度	加熱時間(分)			試料		滲炭程度				摘要
			上昇 通常より	保持	降下 650°C 迄	寸法 m/m	質	最大量 C%	0.9% C 以上 m/m	0.9% C 附近 m/m	0.9% C 以下 m/m	
1a	粒狀木炭 100%	950	45	260	24	6.3 直徑 × 13 長	アーク 口鐵	1.2	0.25	0.25	1.40	
"b	粒狀木炭 Na_2CO_3 83.3% 16.7%	"	"	"	"	"	"	1.4	0.55	0.40	1.20	

2a	粒状木炭 4瓦	—	//	//	180	//	//	//	0.3	0	0	1.30	試料を石綿にて 軽く包む
" b	"	Na_2CO_3 1瓦	//	//	"	"	"	"	0.9	"	0.20	1.20	"
3a	"	—	//	//	"	"	"	"	0.5	"	0	1.30	"
" b	"	Li_2CO_3 1瓦	//	//	"	"	"	"	0.9	"	0.25	1.20	"
4a	"	—	//	//	"	"	"	"	0.3	"	0	1.30	"
" b	"	BaCO_3 2瓦	//	//	"	"	"	"	0.9	"	0.3	1.30	"
5a	CO	—	//	33	"	26	"	"	0.1	"	0	0.50	CO を毎時 3 立 の割合にて通ず
" b	"	Li_2CO_3 2瓦	//	"	"	"	"	"	0.8	"	"	1.30	"
" c	"	BaCO_3 5.3瓦	//	"	"	"	"	"	0.5	"	"	1.40	"

又鐵の中に炭酸鹽又は其一成分が直接何等かの形となつて入り込み他の異なる物質に變化する爲めであるならば、炭酸鹽の存在せるときの平衡狀態に於ける試料中の炭素濃度は純粹なる大洲田と酸化炭素が平衡に達したる時の大洲田中の炭素濃度と異なるべき筈である。然るに第 II 章 B 項に示したる如く炭酸鹽の存否が其平衡狀態に變化を與へない。

因て炭酸鹽の滲炭速度増加の原因は炭酸鹽と鐵との直接作用より來るものではない。

然らば木炭が炭酸鹽のために變化を受けて滲炭し易くなるのでないかと考へられるが、第 III 章の C 項にて述べたる如く木炭を使用せず唯 CO 氣流中にて滲炭する場合に於ても炭酸鹽が滲炭速度を著しく増加するに依て、滲炭速度を増加する直接の主要原因は炭酸鹽が木炭をして滲炭の働きを増加せしむる様になす爲めでない事は明かである。

此の如く炭酸鹽が鐵又は木炭に作用して滲炭力を活潑ならしむるのでないとすれば、炭酸鹽が酸化炭素瓦斯に作用して滲炭の働きを活潑ならしむるものと考へざるを得ない。而して次章に示すが如く炭酸鹽のかゝる働きは CO なしには顯はれない現象であるに因て、炭酸鹽が CO をして滲炭の働きを活潑ならしむるものと思はれる。木炭をこれらの炭酸鹽と共に空氣中にて加熱する場合又は木炭なしに CO 氣流中にて炭酸鹽を加熱する場合には常に極微細なる炭素が多く發生するので、此等の炭酸鹽は CO より炭素を分解する働きを有し之に因て生じた發生期の微細なる炭素が容易に鐵に滲入する爲めに滲炭の速度を増加するものと思はれる。此見解の正しき事は次章に示したる多くの事實によつて更に確むる事が出来る。

今其事實を述ぶるに先立ち、先づ炭酸鹽を使用せざる場合の酸化炭素による滲炭機構の一般を大略述べ、而して炭酸鹽を使用せる場合の滲炭機構と比較して置こう。

炭酸鹽なしに CO 又は CO CO₂ の混合瓦斯の中にて滲炭する場合に、鐵に滲入し得る炭素の濃度は其氣相中の CO の濃度氣壓及溫度に依て異なるもので、一氣壓の下に於ける CO CO₂ の混合氣相中の CO の濃度溫度及大洲田中の炭素濃度間の關係は既に著者（金屬の研究、2, 1925, 781, 理科報

告、15, 1926, 157.) が研究發表したる所であつて、之によつて氣相中の CO の濃度及び溫度が如何に滲炭作用に影響するかを條件を知る事が出来る。

此場合に鐵に入り込む炭素は CO より來るものであるが、 CO が直接鐵と作用して大洲田又は Fe_3C となるものか、又は CO が鐵に接觸せるため一旦分解して炭素を生じ其發生期炭素が鐵に入り込み大洲田又は Fe_3C となるものかは不明である。

然し鐵の中に入り込んだ炭素の殆んど全部は鐵の表面で CO より分離したもので、唯極僅かの炭素のみが CO の形にて鐵の内部迄深く入り込み然る後其 CO より分離したるものである事は岩瀬學士(金屬の研究、3, 大正 15 年、119.) の瓦斯吸収に關する研究より推斷する事が出来る。即ち鐵が吸収する酸化炭素が全部 CO なりと假定しても、又それが鐵の中にて全部 CO_2 と C に分解すると見做しても、此の如くして生ずる炭素は 0.02% 以下に過ぎないからである。

此の如く鐵の表面で CO より分離した炭素が内部に深く滲入するには二通りの機構が考へられる。即ち一つは炭素又は Fe_3C が鐵中に擴散するによるので、他の一つは鐵の中に溶けたる CO_2 が炭素の運搬者となるのである。但後記の機構による量は前記のものによる量に比し僅少なるものと思はれる。

次に炭酸鹽なしに空氣中にて木炭と共に加熱する場合には、氣壓溫度に應じて CO と CO_2 との比が或一定の値(Boudouard, 前出; Rhead & Wheeler, 前出,) になるものである。従つて木炭を用ゐて滲炭する場合には、瓦斯のみの場合より滲炭の速度が少々大きいのみで、其他の點に於ては瓦斯だけの時と同様に考へられる。

炭酸鹽を用ゐた場合の滲炭の機構は上述の場合と殆んど同様であるが、唯異なるは炭酸鹽の存在せざる場合には CO が鐵に接觸して鐵に炭素を與ふる速度が至つて緩慢なものであるが、炭酸鹽の存在する場合にはこれが CO より炭素を分離して鐵に多量の發生期炭素を與へるので、炭酸鹽は滲炭の速度を増加するのである。併し一旦鐵の表面に與へられたる炭素が内部に深く滲入する機構は炭酸鹽の存在せざる場合と全く同様であると思はれる。

V 炭酸鹽の作用に關する著者の見解を確むる事實

(A) 炭酸鹽は CO より炭素を分離する働きを有すること。

先づ炭酸鹽が CO より炭素を分離する働きを有する事は次の實驗に依て證明せられる。

(a) 釉藥付磁製管に(1)何も載せざる磁製ポート、(2)粒狀木炭又は砂糖炭を載せたる磁製ポート、(3) BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , 又は K_2CO_3 を載せたる磁製ポートを入れ、純粹なる CO を毎時 2 立の割合にて其管の中を通過せしめ乍ら電氣爐にて 2 時間加熱したのである。加熱溫度は 800, 850, 900, 950, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ の 5 種である。此の如くして加熱する時は(1)及(2)のポートには炭素粉末が少しも附着せないが、(3)のポートに極微細なる炭素粉末が多量に附着するを見るのである。これ之等の炭酸鹽が CO より炭素を分離する作用ある事を證明するものである。

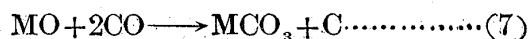
(b) 次に内径 13 mm 長さ 760 mm の釉藥付磁製管に純粹なる CO を入れ、外氣の侵入せない狀況の下に電氣爐によつて其中央約 600 mm を 900 °C に 1 時間加熱したる後、それより約 33 cm₃ の瓦斯を取り出し、苛性加里の水溶液に吸収せしめて瓦斯組成を研究した。但一つの場合は管の中に CO のみを入れ、他の一つの場には其外に炭酸鹽 (BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, 又は K₂CO₃) を磁製ポートにのせて入れた。而して炭酸鹽を入れた場合には豫めこれを CO 中にて 900 °C に 2 時間餘り加熱し、然る後新たに CO を入れかへて實驗を行ふたのである。その目的は炭酸鹽中の濕氣を去り、又 Na₂CO₃, Li₂CO₃ 等は融點以上の溫度に於て磁製ポートと作用して暫時瓦斯を發生するので之等の瓦斯を除くためである。此の如くして管中の瓦斯を分析したるが、CO のみの場合には取り出した瓦斯の中に含有する CO₂ は唯 0.2—0.3% に過ぎなかつたが、CO の外に炭酸鹽を入れたる場合のものに於ては其量遙かに多く 2.1—2.4% であつた。これ炭酸鹽が CO を分解して C と CO₂ に變ずるによるのである Rhead & Wheeler(前出)の測定によれば



なる平衡狀態に於ける CO₂ の濃度は 900 °C の時 2.2% である。

(C) 又熱天秤を使用して空氣又は CO の氣流中に於ける炭酸鹽の分解及化合の狀態を研究したが、之に依ても炭酸鹽が CO より炭素を分離する事がわかる。即ち第 14—19 圖に示すが如く空氣を通し乍ら加熱した場合には炭酸鹽が或溫度より次第に其重量を減するが、其時に其溫度に於て空氣の代りに CO を通ずる時は直ちに重量を増加して元に復し、CO を通ずることを中止すると再び重量を減する。又 CO 氣流中にては可成り高溫度に加熱しても炭酸鹽は少しも重量を減少しない。

此原因は次の如く考へられる。即ち加熱中 CO を通じて重量が増加するのは、炭酸鹽が分解して生じたる酸化物が

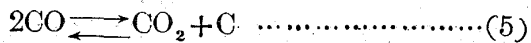


なる反應に従て再び化合するからである。又 CO を通ずることを中止して重量が減するは、空氣が爐の中に擴散し來り CO の濃度が稀薄となるに因て

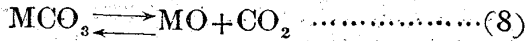


なる反應に従て炭酸鹽が分解を起すからである。又空氣中で熱すれば分解するやうな溫度に於ても CO 氣流中にては其重量が減少しないのは、空氣中で熱すると炭酸鹽が(1)式に従て分解するが、CO があるときは(7)式に従て直ぐ又化合するからである。即ち此場合に炭酸鹽には外觀上變化がないが、(1)及(7)式の反應の結果 CO が CO₂ と C に分解したと同じ結果となるのである。依て此際に炭酸鹽の周圍に炭素が附着して、加熱中僅か乍ら重量を増加するのである。

此所に注意すべきは MO に CO を通じて MCO₃ 及 C を生ずるのは、CO が一旦 CO₂ と C に分解し其 CO₂ が MO と化合するものであつて、(7)式にて示すが如く CO が直接 MO に作用するものでないかとも考へ得るが、此考は誤りである。何となれば



なる平衡状態に於ける CO_2 の分壓よりも

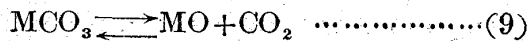


なる平衡状態に於ける CO_2 の壓力が小なる如き低温度に於ては、 C と CO_2 との親和力が MO と CO_2 との親和力より小なるを以て、 MO に CO を通すれば(7)式の作用の起る事は當然の事である。然し前者の分壓が後者の分壓より遙かに小なるやうな高温度に於ては進行しない筈である。然るに實際に於ては第 15—19 圖に示すが如く高温度に於ても MO が CO 氣流中に於て MCO_3 に變化する事實を見れば MO と CO とが直接作用して MCO_3 の出来る事は明かである。

第 17 圖に示した BaCO_3 についての實驗に於て、炭酸鹽の分解中 CO を通すると分解は直ちに止みたるも、重量の増加が現はれて居らない。これは BaCO_3 は高温度にて收縮して固き一つの塊となり CO との接觸面が減するためである。それで $\text{Ba}(\text{HO})_2$ を加熱して BaO を作りそれに CO 氣流を通する時は明かに重量が急速に増加するを見るのである。これ $\text{Ba}(\text{HO})_2$ を熱すると分解して水蒸氣を發するため表面多孔性の BaO が出来るからである。

次に空氣中にて炭酸鹽を木炭と共に加熱する場合又は CO 氣流中にて炭酸鹽のみを加熱する場合に炭酸鹽が CO より炭素を分離する機構を考へよう。

炭酸鹽が分解するといふのは

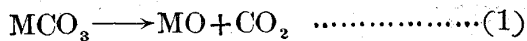


なる平衡状態に於ける CO_2 の壓力が外界の CO_2 の壓力よりも大なる場合で、分解しないと云ふのは其小なる場合を意味するのである。而して其何れの場合にもせよ其平衡状態に達する迄反應は進行するのである。即ち前者の場合には(9)式に於ける反應は右に進み後者の場合には左に進みて平衡状態に達するのである。然し反應は右に進むと云ふのは右に進む反應は左に進む反應より大なる事で、又反應は左に進むと云ふのは左に進む反應は右に進む反應より大なる事で、尙又平衡状態にあるといふ事は其兩反應速度が互に等しい事で、其何れの場合にもせよ右に進む反應も左に進む反應も存在するものである。従て何れの場合にもせよ常に MO も MCO_3 も出来るのである。それで MCO_3 が所謂分解しない状態に於ては、其 MO に CO_2 が作用して MCO_3 となる場合もあるが、又

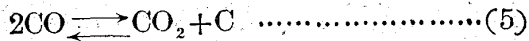


なる反應に従て MO に CO が作用する場合には CO が消費せられて CO_2 と C を生ずべきにより、此場合には結局炭酸鹽に變化なく CO が炭酸鹽のために分解されたと同じ結果、となる譯である。次に炭酸鹽が分解して MO となる状況に於ては、 MO が CO と化合して MCO_3 となり其 MCO_3 が直ちに分解して再 MO と CO_2 になるに因つて、 MO が元のまゝで唯 CO が分解したと同じ結果となるのである。

即ち炭酸鹽が CO を分解する機構は



の兩反應によるものと思はれる。而して(7)式によつて出來た發生期の炭素は從來研究せられた所の



なる平衡狀態(Boudouward; 前出; Rhead & Wheeler, 前出,) に於ける炭素よりも蒸氣壓が大なるものであると考ふれば(炭素の状態によつて其蒸氣壓は異なる)、(1)式の變化に因て生じたる CO_2 は發生期の炭素と化合して CO に變ずるに因て炭酸鹽の分解を促進し、且又(7)式の反應をも促進し、或溫度以下の場合には MCO_3 、又或溫度以上の場合には MO の量を減ずる事なく絶えず發生期の炭素を生ずる事となる。

CaCO_3 , MgCO_3 等を初め空氣の満ちたる容器中にて外氣の流通を絶ちて木炭と共に加熱して滲炭を施す場合に滲炭の速度を増加せないのは、之等の炭酸鹽の場合には $\frac{[\text{MO}][\text{CO}]^2}{[\text{MCO}_3][\text{C}]}$ は至つて小なるためと思はれる。それで之等の炭酸鹽の場合に於ても加熱中炭素を入れないで CO 濃度の大なる瓦斯を堪えず送らば矢張滲炭速度を増加するのである。此所に $[]$ は各の蒸氣壓を意味するのである。

(B) 炭酸鹽が CO を分解する作用の大なること。

(a) 釉藥付磁製管に炭酸鹽を入れ、 CO と CO_2 より成る混合瓦斯を通じ乍ら加熱する時は、炭酸鹽を載せたる磁製ボード及炭酸鹽それ自身又それ等の附近に微細なる炭素粉末の附着するを見るのである。(但純粹なる CO 氣流を送りたる場合に比し其量は少ない。)此實驗に於て使用したる炭酸鹽は BaCO_3 , SrCO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 及 K_2CO_3 、加熱溫度は $900, 950, 1,000^\circ\text{C}$ の3種、加熱時間は何れも2時間、混合瓦斯の組成は 900 及 950°C の時の實驗に於ては CO_2 4—5%(殘分 CO)、 $1,000^\circ\text{C}$ の時の實驗に於て CO_2 3%(殘分 CO) であつた。瓦斯は管の一端より導入し他端より排出したが、其速度は毎時 2.0—2.5 立で、外氣の侵入せない狀況の下に實驗したのである。

これによれば



なる平衡狀態に於けるよりも CO_2 の濃度の大なる混合瓦斯を通ずる場合も CO が炭酸鹽の爲めに分解さるゝ事がわかる。何となれば Rhead & Wheeler (前出)兩氏の實驗によれば、(5)式に相當する平衡狀態に於ける CO_2 の濃度は $1,000^\circ\text{C}$ にて 0.59%、 950°C にて 1.32%、 900°C にて 2.22% にして上の實驗に於て使用したる瓦斯はこれに比し遙に CO_2 の濃度の大なるものであつたからである。

(b) 中央に炭酸鹽を僅か入れたる磁製皿を釉藥付磁製管に入れ、 CO 氣流を毎分 250 mm の速度(毎時 2 立の割)にて通過せしめ乍ら、これを電氣爐にて加熱する時は炭酸鹽を境として瓦斯の入る側に於て多量の粉末狀炭素が其皿に眞黒く附着するが、瓦斯の出る側に於ては唯僅かの炭素が薄黒く附着するに過ぎない。又 CO CO_2 よりなる混合瓦斯を使用したる場合には、瓦斯の入る側に於て僅かの炭素が薄黒く附着し、瓦斯の出る側に於て炭素は少しも附着しない。これ等の事實は炭酸鹽が CO を

[illegible]

" d	"	—	"	"	"	"	"	"	0.75	0	0	1.45	純	白
3 a	"	Li ₂ CO ₃ 0.02瓦もろ	950	33	180	26	6.3直徑 ×13長	0.6% C 炭素鋼	1.3	0.60	0.70	不明	眞	黒
" b	"	SrCO ₃ 0.02瓦もろ	"	"	"	"	"	"	0.9	0	1.10	"	僅	黒
" c	"	—	"	"	"	"	"	"	0.9	0	0.10	"	純	白

(b) 炭酸鹽のために CO より分離されたる發生期の炭素が飛散して分布さるゝ量は其炭酸鹽より遠ざかる程少なき事は磁製ポートに附着する炭素の量によつて推斷する事が出来るが、従て試料の滲炭さるゝ程度も亦試料の位置が炭酸鹽より遠ざかる程少ない筈である。第 12 表は其關係を研究した結果である。之によつて見れば、初め純白なる磁製ポートが眞黒くなれる位置にある試料は多く滲炭され、薄黒くなれる位置にある試料はそれより滲炭の程度が少なく、又元のまゝ純白になり居る位置にある試料は尙一層滲炭の程度が少ない。これ鐵の表面に達する發生期炭素の多量なる程滲炭の速度も大きいのである。

此實驗に於ては炭酸鹽又は之れに木炭粉末を混じたものを釉藥付磁製管内に入れ、それより種々の距離に試料を置き（但 No. 1-4 の場合には CO 氣流を通ず）電氣爐内にて加熱し滲炭を行つたのである。

第 1 2 表

試験 番號	滲炭劑	加熱 溫度	加熱時間(分)			試料		滲炭程度				試料と炭酸鹽との距離 m/m	瓦斯速 度立 (毎時)	摘 要		
			上昇 常溫 より	保持	降下 650 °C迄	寸法 m/m	質	最大量 C %	0.9% C 以上 m/m	0.9% C 附近 m/m	0.9% C 以下 m/m					
1 a	CO	CaCO ₃	770	30	120	35	6.3直徑 ×13長	ア ム ロ	0.9	0	0.10	0.26	0	2.08	{ 溫度上昇 中は水素 を通じ 其他は C O を通ず 保持時間 經過後 1,000 °C 迄上げて 冷却す }	
// b	//	//	//	//	//	//	//	鐵	0.7	0	0	0.32	3	//		
// c	//	//	//	//	//	//	//	//	0.2	0	0	0.20	25	//		//
// d	//	//	//	//	//	//	//	//	0.3	0	0	0.20	25	//		//
2 a	//	//	1,000	40	180	35	//	//	1.2	0.28	0.24	1.28	0	2.30	5.9%CO ₂ , 94.1%CO	
// b	//	//	//	//	//	//	//	//	0.5	0	0	1.44	3	//		
// c	//	//	//	//	//	//	//	//	0.3	0	0	1.20	25	//		
// d	//	//	//	//	//	//	//	//	0.3	0	0	1.20	25	//		
3 a	//	BaCO ₃	850	34	120	27	//	//	1.2	0.12	0.08	0.46	0	2.08	試料の側の皿は 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白 " 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白	
// b	//	//	//	//	//	//	//	//	0.45	0	0	0.48	3	//		
// c	//	//	//	//	//	//	//	//	0.2	0	0	0.32	25	//		
// d	//	//	//	//	//	//	//	//	0.2	0	0	0.32	25	//		
4 a	混合瓦斯	SrCO ₃	900	0	//	23	//	//	0.3	0	0	0.65	0	2.8	試料の側の皿は 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白 " 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白	
// b	//	//	//	//	//	//	//	//	0.15	0	0	0.50	25	//		
// c	//	//	//	//	//	//	//	//	0.15	0	0	0.50	25	//		
// d	//	//	//	//	//	//	//	//	0.15	0	0	0.50	25	//		
5 a	木炭粉末	Na ₂ CO ₃	950	42	//	24	//	//	1.1	0.47	0.18	0.85	0		試料の側の皿は 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白 " 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白	
// b	4 瓦	0.6瓦	//	//	//	//	//	//	0.5	0	0	1.05	25	//		
// c	//	//	//	//	//	//	//	//	0.17	0	0	0.85	75	//		
// d	//	//	//	//	//	//	//	//	0.17	0	0	0.85	75	//		
6 a	木炭粉末	Li ₂ CO ₃	//	//	//	//	//	//	1.3	0.40	0.20	0.90	0		試料の側の皿は 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白 " 眞黒くなる " 少し黒くなる " 元のまゝ純白	
// b	4 瓦	0.6瓦	//	//	//	//	//	//	0.7	0	0	1.00	25	//		
// c	//	//	//	//	//	//	//	//	0.2	0	0	0.85	75	//		
// d	//	//	//	//	//	//	//	//	0.2	0	0	0.85	75	//		

(D) 發生期炭素を生すべき物質の存在は滲炭速度を増加すること

滲炭速度増加に關する著者の見解に誤りなしとすれば、CO 氣流中にて試料を加熱するときニツケル、クローム、マンガン、マグネシウム等の存在は滲炭の速度を増加すべき筈である。何となればニツケル (Sabatiers & Senderns, Bull. Soc. Chim., 3, 29, 1903, 294-300) は觸媒となつて CO を分解して發生期の炭素を生じ、クローム、マンガン等 (Charpy, Cementation of Iron & Steel, 1914, 56, 113 & 149,) は CO と作用して金屬酸化物と此種の炭素を生じ、又マグネシウムはクローム、マンガンと同じ作用を有するのみならず、尙これ等の酸化物はアルカリ及アルカリ土金屬と同様に CO を分解して發生期の炭素を生ずるからである。實驗の結果は第 13 表に示すが如くよく豫想と一致して居る。

第 1 3 表

試験 番 號	滲炭劑	加熱 溫度	加熱時間(分)			試料 寸法 m/m	質	滲炭程度(分)				瓦斯速 度立 毎時	試料と金屬 間の距離 m/m	摘 要
			上昇 常溫 より	保持	降下 650 °C迄			最大 量 C %	0.9% C 以上 m/m	0.9% C 附近 m/m	0.9% C 以下 m/m			
1a	CO —	820	0	120	14	6.3直徑 ×13長	アーム コ鐵	0.35	0	0	0.13	2.2		
"b	"ニツケル粉	"	"	"	"	"	"	0.9	"	0.02	0.11	"	0	
2a	" —	800	20	"	15	"	"	0.9	"	0	0.11	2.4		800°Cに昇る迄水素 を通ず
"b	"ニツケル片	"	"	"	"	"	"	0.9	"	"	0.22	"	0	"
3a	"クローム	1000	0	"	20	5×5×12	"	0.7	"	"	2.0	2.85	0	角隅の滲炭程度を 比較す 金屬を入れたる磁 製ポートは少し黒 くなる
"b	"	"	"	"	"	"	"	0.55	"	"	1.75	"	3	" 磁製ポートは 少し黒くなる
"c	"	"	"	"	"	"	"	0.3	"	"	1.6	"	50	" 磁製ポートは 純白
4a	"マンガン	"	"	135	"	"	"	0.15	"	"	1.10	5.5	0	試料に酸化 マンガンが 多く附着し たるため滲 炭量少ない 試料 酸化 マンガン附 着せず 磁製ポー トは眞黒 くなる
"b	"	"	"	"	"	"	"	0.9	"	"	1.40	"	3	"
"c	"	"	"	"	"	"	"	0.3	"	"	1.10	"	50	" 磁製ポートは 元のまゝ純白
5a	"	950- 1,000	"	不明	"	"	"	1.0	0.10	0.20	1.05	2.5	3	磁製ポートは眞黒 くなる
"b	"マグネシ ウム	"	"	"	"	"	"	0.2	0	0	0.85	"	25	磁製ポートは元の まゝ純白
"c	"	"	"	"	"	"	"	0.16	"	"	0.60	"	75	"

(E) 發生期炭素の發生少き状態に於ては炭酸鹽が滲炭速度を増加する程度も少ないこと。

滲炭速度増加の原因に關する著者の考察に誤なきものとすれば、發生期炭素の發生少き状態或は之を生ずるも直に除去せられる如き状態の下に滲炭を施さば、炭酸鹽が滲炭速度を増加する程度も亦少なかるべき筈である。因て次の如き實驗をした。

磁製皿の一方には試料だけを載せ他の一方には炭酸鹽と試料をのせ之を一つの釉藥付磁製管内に並置して CO, CO₂ の混合瓦斯氣流の下に滲炭を施し、此場合に炭酸鹽の存在が如何に滲炭の程度を増加するかを調べたのである。此場合には瓦斯の中に CO₂ が混合して居るに因て CO のみの場合に比

し炭酸鹽の爲に CO より分離さるゝ C の量は少ない。又 CO₂ の濃度を前以て



なる平衡状態に於ける CO₂ の濃度よりも大きくなる因て、CO より一旦分離したる C は CO₂ のために取り去られ易い状態にあるのである。

次に混合瓦斯の代りに殆んど純粹なる CO 瓦斯を用ゐて同様の實驗を繰返して炭酸鹽が滲炭の速度を如何に増加するかを調べた。

實驗の結果は第 14 表及第 20—22 圖に示すが如く混合瓦斯を用ゐたる場合に於ては CO のみを用ゐたる場合に比し炭酸鹽の滲炭速度を増加する作用が著しく微弱なのである。

第 1 4 表

試験 番 號	滲炭劑	加熱 溫度	加熱時間(分)				試料 寸法 m/m	試料 質	最大 滲炭 量 C%	瓦斯 速度 立 (毎時)	圖 面 番 號	摘 要
			昇上 溫度 より	常 持 保	降下 550 °C迄	降下 550 °C迄						
1Aa	CaCO ₃ 90.75%CO 9.25%CO ₂	770	0	120	32	6.3直徑 ×13長	アーム コ鐵	0.2	2.1	20A	降下中瓦斯 を通じて	保持時間經過後900°C迄 上げて冷却す冷却時間は 900°Cよりのものである
" b	— " "	"	"	"	"	"	"	0.1	"	"	"	"
1Ba	CaCO ₃ 100%CO	"	30	"	35	"	"	0.3	2.08	20B	上昇中水 素の強流 を通す	保持及降 下中 CO を通す
" b	— " "	"	"	"	"	"	"	0.2	"	"	"	上昇時間は 700°C迄の ものである
2Aa	BaCO ₃ 94.5%CO 5.5%CO ₂	900	0	"	30	"	"	0.25	2.3	21A	降下中瓦斯 を通じて	"
" b	— " "	"	"	"	"	"	"	0.2	"	"	"	"
2Ba	BaCO ₃ 100%CO	"	"	"	"	"	"	1.2	"	21B	"	"
" b	— " "	"	"	"	"	"	"	0.25	"	"	"	"
3Aa	SrCO ₃ 94.1%CO 5.9%CO ₂	"	"	"	"	"	"	0.3	2.8	22A	"	"
" b	— " "	"	"	"	"	"	"	0.18	"	"	"	"
3Ba	SrCO ₃ 100%CO	"	"	"	"	"	"	1.25	"	22B	"	"
" b	— " "	"	"	"	"	"	"	0.25	"	"	"	"

(F) CO 瓦斯のない場合には炭酸鹽は滲炭の速度を増さないこと

炭酸鹽は滲炭速度を増加するは炭酸鹽が CO より C を分離するに起因するものならば、CO の少しも存在せない場合例へば炭化水素の如き瓦斯氣流中に於て滲炭する場合には炭酸鹽の存在は滲炭の速度を増加しない筈である。實驗の結果はよく此理論と一致して居る。

即ち先づ試料及炭酸鹽を入れたる磁製ポートと唯試料のみを入れたる磁製ポートとを重ねて一つの釉藥付磁製管に入れ、水素とアセチリンより成る混合瓦斯を通じ乍ら電氣爐にて加熱し、此二つの試料の滲炭程度を顯微鏡にて比較したのである。アセチリンに水素を混合したる理由はアセチリンのみにては滲炭の速度過大にして滲炭速度の影響の有無を判斷する事困難であるからである。又加熱中保持溫度に達する迄水素氣流を可成り強く通過せしめたが、これは加熱中分解を起す所の炭酸鹽の場合に其分解によつて生じた CO₂ を管より追出するためである。加熱中分解する所の炭酸鹽は何れも溫度が保持溫度に達する迄に分解終了した事を確めた。使用した瓦斯は導入するに先立ち酸素、CO₂ 及水

氣を取り去りたるもので、又管の中には外氣の侵入する事を防いた。次に上の場合と全く同じ方法で CO 氣流中に於て滲炭を施し炭酸鹽の滲炭速度に及ぼす影響を検鏡して研究したのである。

以上二種類の實驗の結果は第 24—28 圖に示すが如く CO を用ゐたる場合は炭酸鹽は著しく滲炭速度を増加するが、CO を含まない瓦斯を使用した場合には炭酸鹽は滲炭速度に少しも影響を與へて居らない。

之等の實驗に於ける諸條件及其結果は第 15 表に示した。但試料の滲炭程度は略圖第 23 圖に於て × を附けたる個所を検鏡して定めたのである。

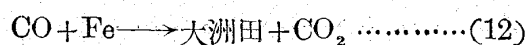
第 15 表

試驗 番號	附 號	瓦斯成分			炭酸鹽	試料と炭酸鹽を加熱する初めの温度	保持 温度	加熱時間(分)			瓦斯 速度 立 (毎時)	滲炭程度		圖 面 番 號	摘 要
		C ₂ H ₂ %	H ₂ %	CO %				上 昇	保 持	降下 650°C迄		最大 量 C%	深さ m/m		
1	A 1 " 2	—	—	100	— BaCO ₃	常溫	850	850°C迄34 850—1,000 6	120	1,000°Cより 25	2.08	0.45 1.2	.48 .65	24	保持時間經過後 1,000°C迄上げて冷却す
2	a 1 " 2	20	80	—	— BaCO ₃	"	900	30	80	20	2.44	0.9 "	.45 "	"	"
3	B 1 B 2	—	—	100	— SrCO ₃	"	770— 800	32	70	11	3.2	0.04 0.9	0 0.25	25	"
4	b 1 b 2	14	86	—	— SrCO ₃	"	"	40	100	9	2.3	0.9 "	0.18 "	"	"
5	C 1 " 2	—	—	100	— CaCO ₃	"	770	770°C迄31 700—1,000 9	120	1,000°Cより 25	2.08	0.2 0.9	0.2 0.9	26	保持時間經過後 1,000°C迄上げて冷却す
6	C 1 " 2	—	—	100	— CaCO ₃	"	1,000	40	120	25	2.1	0.3 1.2	1.2 1.8	"	"
7	c 1 " 2	7.5	92.5	—	— CaCO ₃	200	900	32	60	18	3.8	1.0 "	0.675 "	"	"
8	D 1 " 2	—	—	100	— Na ₂ CO ₃	400	1,000	40	"	24	2.6	0.2 0.9	0.8 1.05	27	"
9	d 1 " 2	14	86	—	— Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	18	3.25	0.8 "	0.85 "	"	"
10	E 1 " 2	—	—	100	— Li ₂ CO ₃	340	950	26	"	14	5.45	0.3 0.9	0.7 0.87	28	"
11	e 1 " 2	7.5	92.5	—	— Li ₂ CO ₃	常溫	"	52	"	27	1.17	0.2 "	0.6 "	"	"

此實驗に使用した試料は全部 6.3 mm 直径 13 mm 長さのアームコ鐵である。

(G) 發生期炭素は容易に鐵に滲入すること。

CO が炭酸鹽と作用して炭素を分離する事が判明しても、其炭素は容易に鐵に滲入するものでなければならぬ。即ち



なる反應に因て鐵が CO より炭素を取る力があるとしても、CO より一旦分離したる固體の炭素が容易に鐵に滲入し得るものであることを確かめねばならぬ。固體の炭素が緩慢なる速度ではあるが直接鐵に滲入する事は既に多くの學者に依て證明された事柄である。即ち Roberts-Austen (Journ. Iron & Steel Inst., 1 1,890, 81—84 & 91—96) は金剛石を鐵に接觸せしめ高温度に加熱すると真空中に於ても

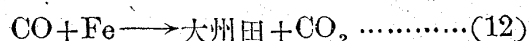
尙滲炭する事を確めた。又 Giolitti & Astrri (Gozzetta Chimica Italiana, 40, 1901, 1; Cementation of Iron & Steel, 1915, 116—120.)は鹽酸にて洗ふた炭素粉末と共に鐵を真空中にて $1,000^{\circ}\text{C}$ に 3.5 時間加熱して表面 0.15 mm の深さに約 0.15% の炭素が滲入する事を實驗した。尙又 Guillet & Ledebur (Rev. Metal., Oct., 1909; Cementation of Iron & Steel, 1915, 122—123.)は 0.08% C の炭素鋼に砂糖炭を接觸せしめ真空中で $1,000^{\circ}\text{C}$ に 5 時間加熱したが、其結果によると炭を鐵に接觸せしむるに特に壓力を與へない場合には滲炭量は痕跡に過ぎないが、僅かの壓力を與へた場合には 0.15% C となり又大なる壓力を與へた場合には 0.32% C となつたのである。之等の事實によれば固體の炭素が僅か乍ら直接鐵に滲入する事がわかる。

然し發生期炭素でなければ機械的に如何に小ならしむるも鐵と分子的に接觸せしむることは出來ないによつて、これに大なる壓力を加へても鐵に接觸する部分は僅かである。それで此種の炭素は其極一小部分だけ鐵に入り込み得るに過ぎない道理である。又壓力を加へると接觸する點が多くなるに因て壓力の大なる程滲炭程度の大なるは尤もの事である。

之れに反し鐵の近くにて CO より分離して鐵の表面に飛散して着く發生期の炭素は鐵と分子的接觸をする事が出来る。それで A_1 以上の溫度にては此種の炭素の殆んど全部が鐵に作用して大州田なる固溶體又は極微細なる Fe_3C の粒となつて容易に鐵に入り込む事が出来る道理である。

尙實際の場合を見るに試料を炭酸鹽又は炭酸鹽と木炭の混合物と接觸せしめ之を CO 氣流中にて熱するときは、溫度が 850°C 以上ならば鐵に炭素が附着して居ない場合でも其圍りにある磁製ボートには極微細なる炭素粉末が多量に附着して居るのを見るのである。飛散して來る此種の炭素は鐵の表面にのみ附着せない道理はない。之れ鐵に附着したる發生期の微細なる炭素は容易に鐵に入り込んだ證據である。而してこれより低溫の場合には鐵の表面に Fe_3C を生じ又微細なる炭素が附着するが、これは發生期の炭素でも鐵に入り込む速度が遅いために鐵に附着するのであると思はれる。

こゝに注意すべきは炭酸鹽が滲炭速度を増加するのは滲炭の際次の



なる反應によつて發生したる滲炭作用を妨ぐる所の CO_2 が發生期炭素と作用して消滅し易きに起因するにあらざるかとの疑を起し得るが、此考は間違である。何となれば炭酸鹽の圍りに尙此種の炭素の残り居るを見れば、滲炭の際(12)式的作用にて發生したる CO_2 が發生期の炭素と作用して消滅する其量は炭酸鹽のために CO より發生したる CO_2 の量より少ないからである。即ち炭酸鹽に依て起る發生期炭素の多量なる程鐵の周圍にある CO_2 の量も多かるべき筈であるからである。

IV 概 括

- 1 木炭に種々の割合にて混合されたる炭酸鹽の滲炭速度に及ぼす影響を調べた。
- 2 炭酸鹽が大州田と酸化炭素間の平衡状態に影響を與へない事を實證した。
- 3 CO 又は空氣の氣流中にて加熱された場合、又空氣を入れた容器中にて木炭の傍らで加熱された

場合に於ける炭酸鹽の分解溫度を調べた。

4 炭酸鹽の存在は多量の CO より滲炭速度を著しく増加する事、炭酸鹽は其分解しつゝある時でなくとも滲炭速度を増加する事、CO 氣流中で滲炭する場合に炭酸鹽の存在は炭素を要せない事、及炭酸鹽と炭素とが作用して生ずる CO が滲炭を助くるにあらざる事を実證して、炭酸鹽の滲炭速度増加の原因に關する從來の學説は不合理なる事を示した。

5 炭酸鹽が滲炭速度を増加する原因は炭酸鹽と鐵又は木炭との間の作用でなく CO との間の作用なる事を證明し、尙實驗的現象に基いて其原因に關して新たな見解を建てた。

6 次の諸事實を実證することに依て其見解の正しき事を確めた。

- a 炭酸鹽が CO より炭素を分離する働きを有する事。
- b 炭酸鹽が CO を分解する作用の大なる事。
- c 鐵に達する發生期炭素の多量なる程滲炭速度大なる事。
- d 發生期炭素を生ずべき物質の存在は滲炭速度を増加すること。
- e 發生期炭素の發生少き狀態に於ては炭酸鹽が滲炭速度を増加する程度も少ない事。
- f CO 瓦斯のなき場合には炭酸鹽は滲炭速度を増さない事。
- g 發生期の炭素は容易に鐵に滲入する事。

終りに臨み御懇篤なる指導を給はれたる本多博士と村上博士に對し此所に深厚なる謝意を表する。

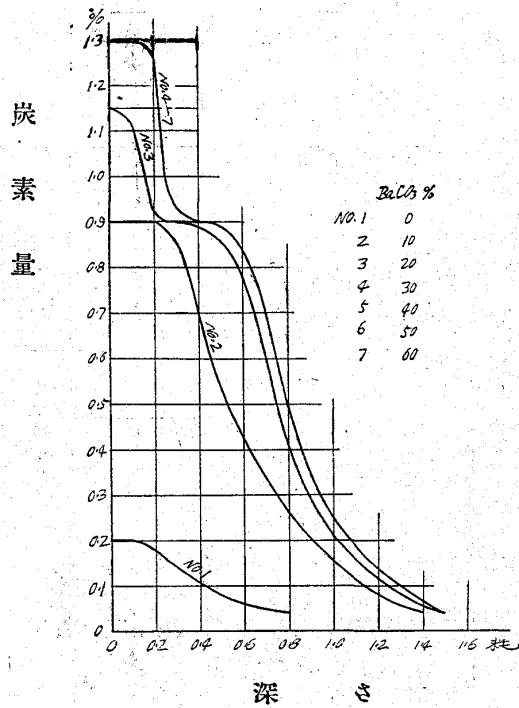
製 鐵 自 給 の 大 計 畫

商工省の鉄鋼一貫主義に基づき八幡製鐵所から滿鐵に對し製鋼設備の開設を勸説してゐたが、滿鐵は元社長中村雄次郎男の製鐵自給自足主義に發足した一億圓計畫（現在既に凡そ五千萬圓投資）復活につき設計を進め、現在の鉄鐵二十萬屯を五十萬屯に増産の計畫を立て、これが實現方法を鋭意調査中である。その方法としては

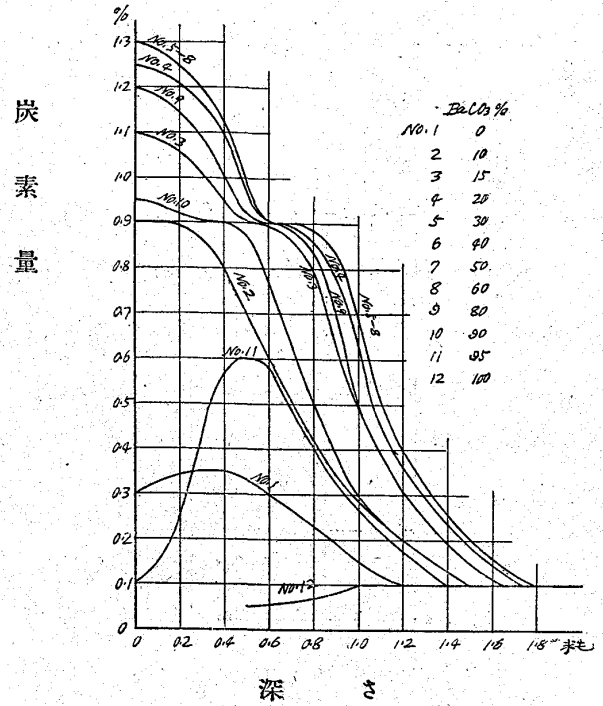
- 一、五十萬屯の出鉄中三十萬屯を製鋼にあてる方法
- 二、五十萬屯全部を鉄鐵生産とする方法

の二説に分れいまだ確定議までにいたつてをらぬが、製鋼用ガスを別に製造する必要を生じ、いはゆる鉄鋼一貫主義の經濟的經營や内地製鐵業者とその趣きを異にしてゐるところから以上第二項の鉄鐵増産説が有力となつてきた、併し何れも有力な主張の根據を有し製鋼事業の開始派は鉄鋼一貫設備は早晚解決すべき運命にあり、しかも内地において製造し能はざるものまたは製造能力不足のため輸入しつゝあるものを生産して自給自足の一助たらしむるは特殊會社の使命なりと主張し鉄鐵増産派は採算を基礎とし併せて印度鉄に對抗するが現下の時勢に適合する經營方法であると主張し大勢は第一期増産計畫として鉄鐵主義に傾いてゐるやうである、何れにしても五十萬屯に増産するがためには現在以上五百屯爐二基を新設する必要ありこれに製鋼設備をも加算するとすれば三年間繼續費合計凡そ四千萬圓の費用を要し鉄鋼の需給、内外市價など慎重に考究を要する關係上一大懸案として内外殊に内地製鐵業者間に甚大な注意を拂はれてゐる。

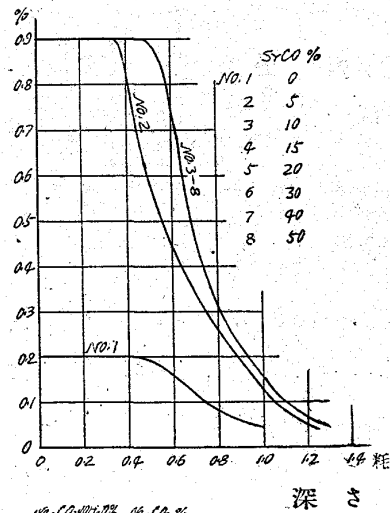
第一圖



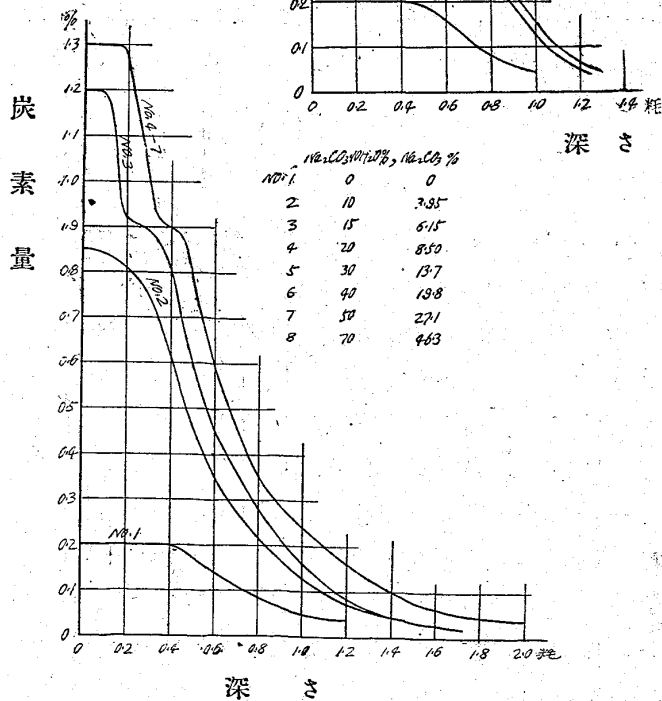
第二圖



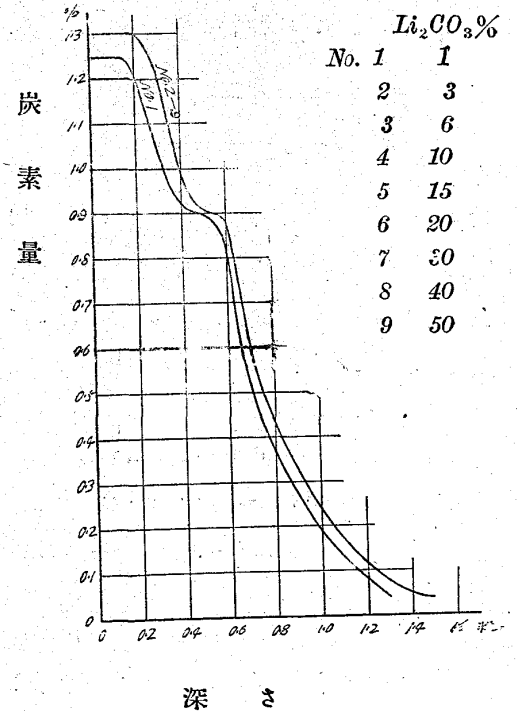
第三圖



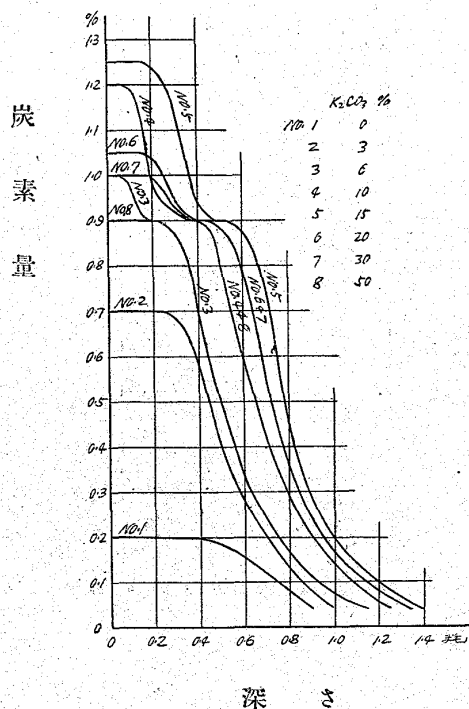
第五圖



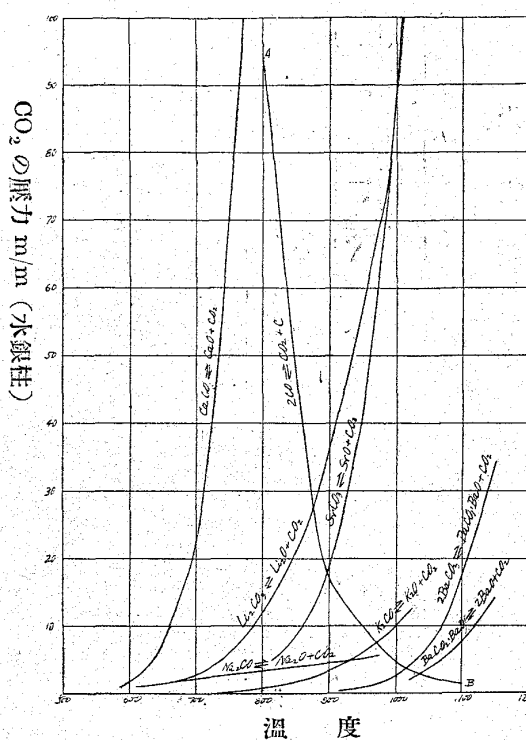
第四圖



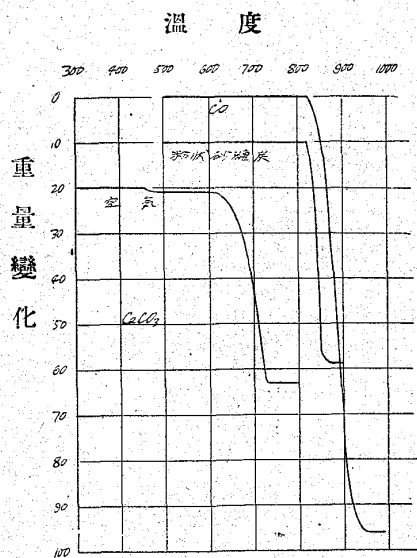
第六圖



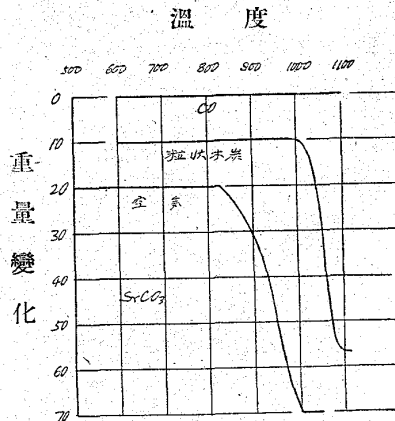
第七圖



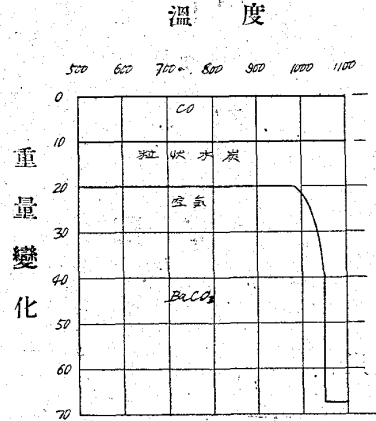
第八圖



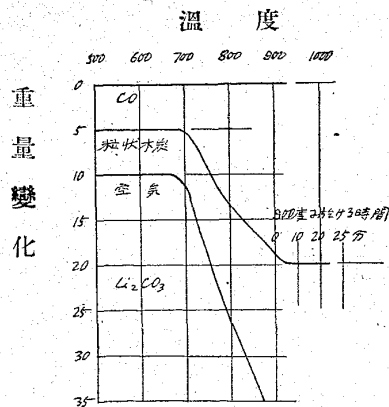
第九圖



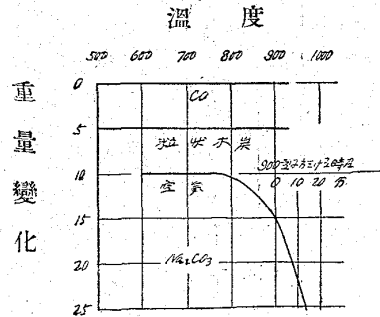
第十圖



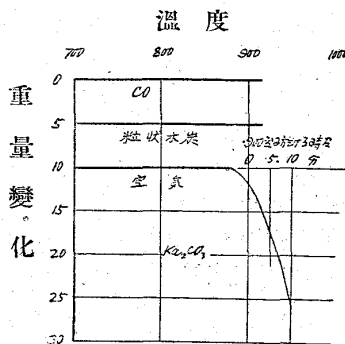
第十一圖



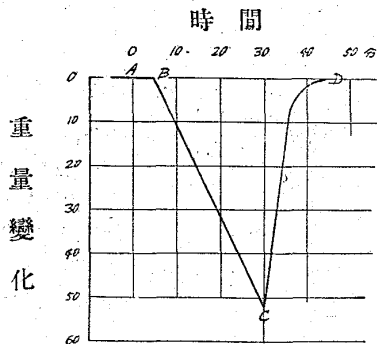
第十二圖



第十三圖

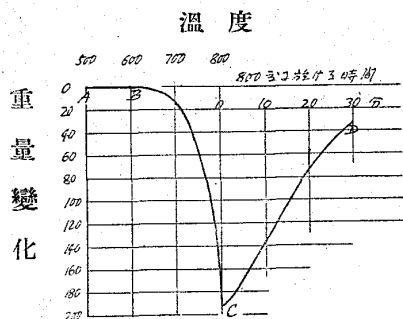


第十四圖



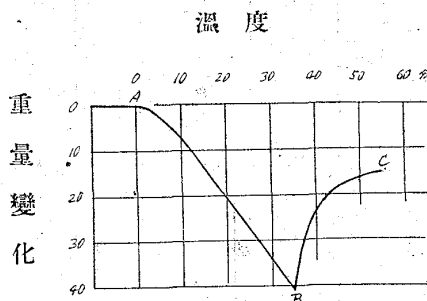
0.2 gr
 $\text{Ca}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 $\text{CaO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$
 750°C
 A迄 毎分CO 125立 CO
 AにてCO氣流を止む
 Cより毎分 0.125立 CO

第十五圖



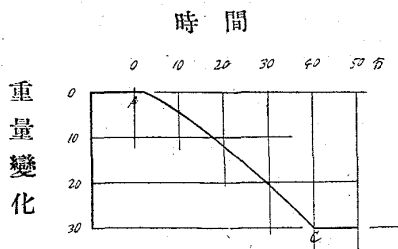
0.3 gr
 $\text{CaO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 $\text{CaO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{C}$
 ABC間 初め爐に空氣をみだし瓦斯を送らず
 CD間 毎分0.26立
 毎分 2.5°C

第十六圖



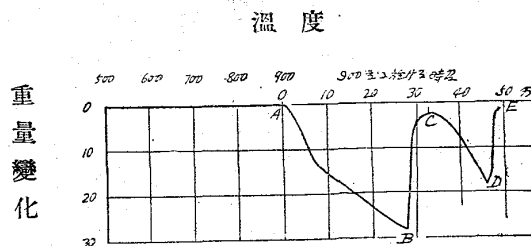
0.2gr
 $\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$
 $\text{SrO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{C}$
 950°C
 A迄 毎分 0.15立 CO
 Aにて CO氣流を止む
 Bより 毎分 0.15 立CO

第十七圖



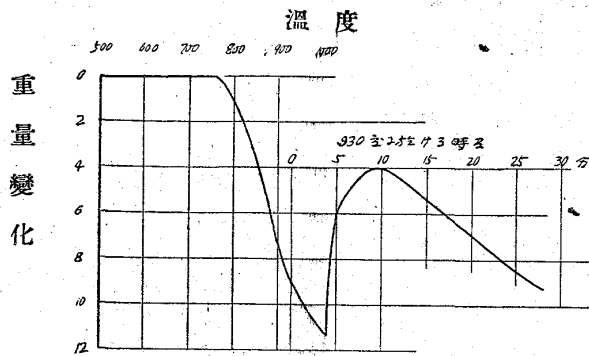
0.2 gr
 $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$
 1100°C
 A迄 毎分 0.15立CO
 此間10分間に1mmの割にて重さを増す
 AにてCO氣流を止む
 Cより毎分 0.12立CO

第十八圖

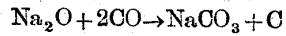
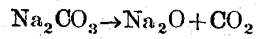


0.3gr
 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}$
 A迄 BC間及DE間 毎分0.26立CO
 AB間及 CD間 // 0.26立空氣
 毎分 2.5°C

第十九圖



0.5gr

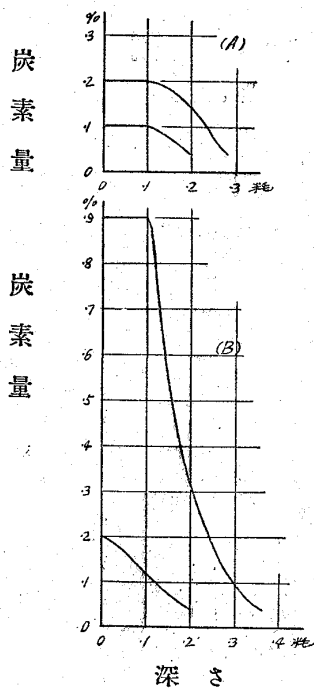


A迄及BD間 每分0.24立CO

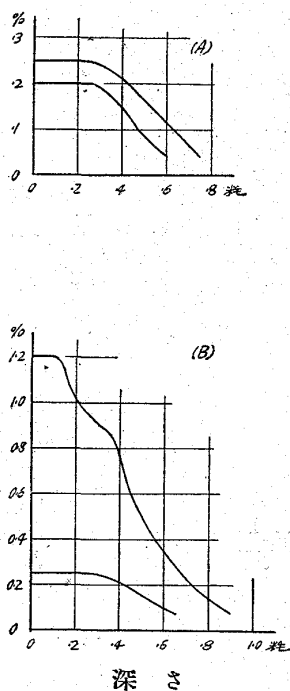
AB間 " 0.24立空氣

每分 25°C

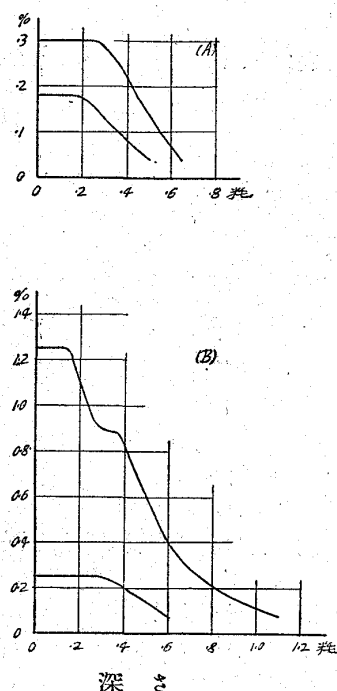
第二十圖



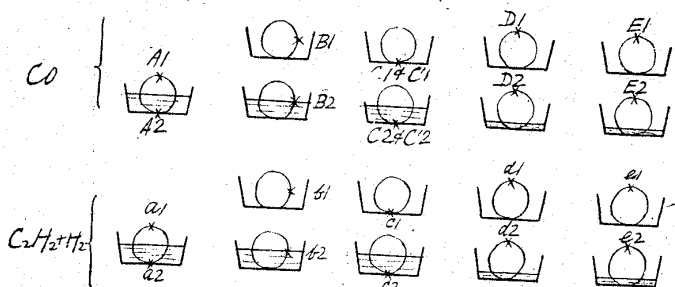
第二十一圖



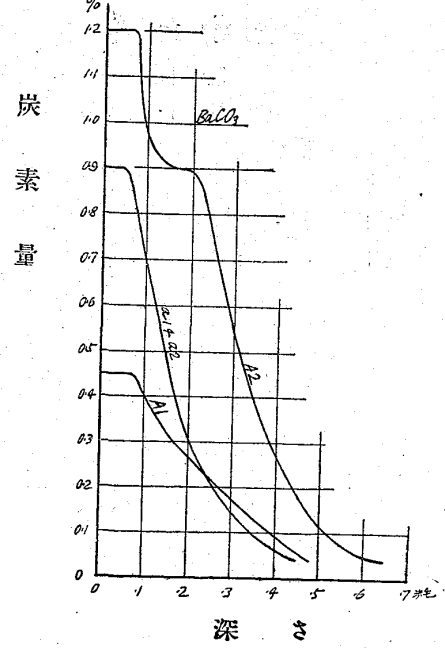
第二十二圖



第二十三圖

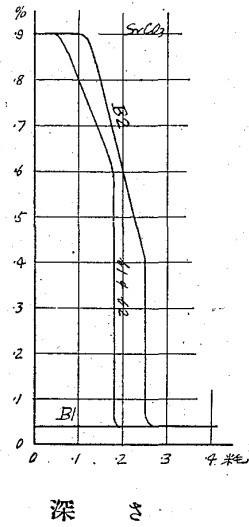


第二十四圖



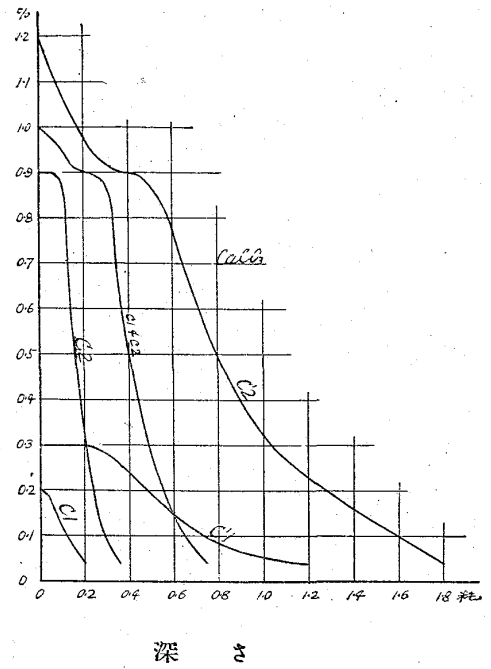
第二十五圖

炭
素
量



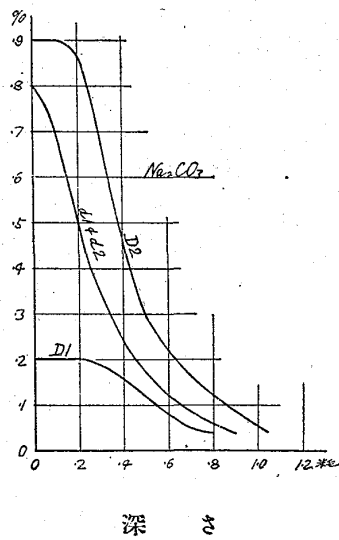
第二十六圖

炭
素
量



第二十七圖

炭
素
量



第二十八圖

炭
素
量

