トリウム-タングステン繊維の炭化に関する研究(第5報) 炭化及び脱炭の理論的考察*

川 上 睦 水** 小 笠 原 直 幸***

M. Kawakami and N. Ogasawara : Study on Carburization of Th-W Filament (5th Report). Theoretical Considerations on Carburization and Decarburization.

In the mathematical analysis on the carburization and decarburization of Th-W filaments, it must be recognized that the carburized layer is distinguished from the decarburized and that the carbon content does not vary continuously. This differs from the carburization and decarburization of the common metals such as iron, so that the conventional solution on the Fick's equation of diffusion is not applicable. Therefore, we obtain the following solution, using the Stefan's method of the calculation about the formation of ice.

$$\frac{4kt}{R^2 C_0} = s + (1-s) \log_e (1-s)$$

$$\left. \begin{aligned} K &= D(C_1 - C_2), S = \frac{1}{f} \left(1 - \frac{1}{\lambda_0} \right) \text{ for carburization} \\ \text{and } K &= D_1 C_2, S = \frac{1}{f} \frac{1}{\lambda_0} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right) \text{ for decarburization} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

Where, C_1 represents the concentration of carbon at the surface (g/cm^3), C_2 , the concentration of carbon dissolved in the tungsten and not present as W_2C , C_0 , the amount of carbon required to convert unit volume of W into W_2C , D and D_1 , the diffusion constants of carbon into W_2C and W respectively, R , the radius of Th-W filament, t , the time of carburization and decarburization, S , the ratio of area of carburized sheath and total section for carburization and the ratio of area of decarburized sheath and total section for decarburization, λ_0 , the ratio of resistance after and before carburization, λ_t , the ratio of resistance after and before decarburization and f , the constant related with specific resistance.

Analysing the carburization data by equation (1), we get $D(C_1 - C_2) = 7.52 \times 10^{-9}$, 5.36×10^{-8} and $2.178 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ g/sec}$ for 1700° , 1850° and 2000°K respectively.

Applying the Vant' Hoff's equation on the thermodynamical equilibrium, we obtain $Q = 32300 \text{ cal}$ as an activation energy on the diffusion of carbon into W_2C . Similarly, in the case of the decarburization in hydrogen, we get $D_1 C_2 = 1.6 \times 10^{-10}$, 3.76×10^{-9} and $2.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ g/sec}$ for 1650° , 2000° and 2150°K respectively and $Q = 24430 \text{ cal}$.

(Received May 17, 1950)

I. 緒 言

炭化及び脱炭の問題を理論的に考察して炭素の拡散恒数を決定することは逆にこれ等の結果を利用して炭化及び脱炭操作の目安にすることが出来る。特に脱炭の場合の重要なことは既に述べて来た通りであるが、送信管として使用する場合にはその寿命を予知することが出来る。炭化の場合には(1)真空層炭法、(2)水素層炭法の何れの場合もTh-W 繊維表面から内部への炭素の拡散状態は同じであり、一方脱炭の場合には(1)排気中に起る 10^{-3} mmHg 以下の真空中における脱炭(2)水素中における脱炭(3)送信管として使用される場合の高真空中における脱炭の何れも脱炭形式に差異はない。従つてわれわれの炭化及び脱炭の理論的考察においては水素中における炭化及び脱炭の場合の測定値を用いて検討しても差支えない。しかし鉄中への炭素の拡散の場合に用いられる Fick の方程式の解法は炭素濃度勾配が連続的に変化する場合で Th-W 繊維においてはこれを適用することが出来ないで、特殊な数学的技法が必要になる。こゝでは水の生成に関する熱傳導の問題

の Stefan の解法⁽¹⁾を適用して考察する。

II. 理論式の誘導

(a) 無限平面の場合 (Fig. 1 参照) Fick の方程式から炭化層における炭素濃度は一様であるとして、

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \epsilon \dots\dots\dots (1)$$

$$C_2 = \text{const} = \varphi_2, \quad x > \epsilon \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 1

が得られる。こゝに C_1 は W_2C 層の炭素の濃度、 C_2 は W 中への炭素の溶解度、 D は炭素の W_2C 中への拡散恒数である。境界条件として次の如く與えられる。

$$x=0; C_1=C_2=\varphi_1 \dots\dots\dots (3)$$

$$x=\epsilon; C_1=\varphi_2 \dots\dots\dots (4)$$

但し φ_1 は表面の炭素濃度で炭化中これは一定と考える。

(1) 例えば川下研介著「熱伝導論」419頁。

** 東光電気株式会社研究室

*** 東京都立大学工学部

* 昭和25年4月本会東京大会に発表

次に C_0 を W_2C を得るための炭素量とすれば

$$C_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = D \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=\varepsilon} \quad \dots\dots\dots (5)$$

また $x=\varepsilon$ において dt 時間中に減少した炭素量 dC_1 との関係から

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial t} \right)_{x=\varepsilon} = - \frac{D}{C_0} \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=\varepsilon}^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

として C_1 が場所と時間の函数で表わされる。

(1)式の特解は

$$C_1 = A \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\beta} e^{-z^2} dz \quad \dots\dots\dots (7)$$

境界条件(3)及び(4)によつて

$$\varphi_1 = A \int_0^{\beta} e^{-z^2} dz \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\varphi_2 = A \int_{\frac{\varepsilon}{2\sqrt{Dt}}}^{\beta} e^{-z^2} dz \quad \dots\dots\dots (9)$$

A 及び β は積分常数であるが条件式 (3), (4), (5), (6) と一致するように選んで決定し, $\frac{\varepsilon}{2\sqrt{Dt}} = \eta$ と置いて $\varphi_1 - \varphi_2$ という数学的技巧を用いると次式を得る。

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2C_0 \eta e^{\eta^2} \int_0^{\eta} e^{-z^2} dz \quad \dots\dots\dots (10)$$

この式を展開して第二次以下を省略すると次式を得る。

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2C_0 \eta^2 = \frac{C_0 \varepsilon^2}{2Dt} \quad \dots\dots\dots (11)$$

または

$$\varepsilon^2 = 2 \left(\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{C_0} \right) Dt \quad \dots\dots\dots (12)$$

(11) または (12) 式は W_2C が充分薄くて W_2C 層中の濃度勾配が一定であるとしても導くことが出来る。即ち

$$D \left(\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varepsilon} \right) dt = C_0 d\varepsilon \quad \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式を積分すれば (12) 式と同じ結果になる。このことから平面の問題として考えた時 W_2C 層が充分薄ければ濃度勾配一定として取扱うことが出来る。かつ炭化層の厚さは時間の平方根に比例することが判る。

Fig. 2

(b) 円筒形の場合 実際にはわれわれが問題とする Th-W 繊維の場合も平面の場合と同様に炭化層 (W_2C) が充分薄いとは炭化層における炭素濃度勾配一定として考えても良いから複雑な数学的解法を用いなくても理論式は誘導される。即ち Fig. 2(a) に示すように坐標及び半径を考えると熱傳導の式から単位時間中に拡散する炭素量 q は

$$q = \frac{2\pi D(C_1 - C_2)}{\log_e \frac{R}{r}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

として與えられるから W_2C 層が dt 時間中に dr だけ増加したとすると炭化式として次式を得る。

$$2C_0 \pi r dr = \frac{2\pi D(C_1 - C_2)}{\log_e \frac{R}{r}} dt \quad \dots\dots\dots (15)$$

一方脱炭の場合は Fig. 2(b) のように坐標及び半径を考えると $C_1=0$ であるから脱炭式として

$$2C_0 \pi r dr = \frac{2\pi D_1 C_2}{\log_e \frac{R}{r}} dt \quad \dots\dots\dots (16)$$

を得る。但し D_1 は炭化の場合と違い W 中の炭素の拡散恒数である。(15) 及び (16) 式を積分して整理すればそれぞれ次式を得る。

$$\frac{4D(C_1 - C_2)}{R^2 C_0} t = 1 - \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^2}{R^2} \log_e \frac{r}{R} \quad \dots\dots\dots (17)$$

及び

$$\frac{4D_1 C_2}{R^2 C_0} t = 1 - \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^2}{R^2} \log_e \frac{r}{R} \quad \dots\dots\dots (18)$$

いま炭化度を面積比で定義して S とすれば (17) 式は

$$\frac{4D(C_1 - C_2)}{R^2 C_0} t = S + (1 - S) \log_e (1 - S) \quad \dots\dots\dots (19)$$

同様に脱炭度として脱炭部と全断面の面積比 (s) を用いると (18) 式は

$$\frac{4D_1 C_2}{R^2 C_0} t = s + (1 - s) \log_e (1 - s) \quad \dots\dots\dots (20)$$

炭化及び脱炭の程度を抵抗比で測定する場合冷抵抗比を用いて (19) 及び (20) 式は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \frac{4D(C_1 - C_2)}{R C_0} t &= \frac{1}{f} \left(1 - \frac{1}{\lambda_0} \right) \\ &+ \left\{ 1 - \frac{1}{f} \left(1 - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right\} \log_e \left\{ 1 - \frac{1}{f} \left(1 - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (19)'$$

及び

$$\begin{aligned} \frac{4D_1 C_2}{R C_0} t &= \frac{1}{f \cdot \lambda_0} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right) \\ &+ \left\{ 1 - \frac{1}{f \cdot \lambda_0} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right) \right\} \log_e \left\{ 1 - \frac{1}{f \cdot \lambda_0} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right) \right\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (20)'$$

ここに f は W 及び炭化層の比抵抗をそれぞれ ρ_W 及び ρ_{W_2C} とすれば $f = 1 - \rho_W / \rho_{W_2C}$ で表わされる比抵抗に関する恒数, λ_0 は炭化後と炭化前との冷抵抗比, λ_t は脱炭後と脱炭前 (炭化後) との冷抵抗比である。

いま (19)' 及び (20)' 式の近似式としてそれぞれ次式を得る。

$$\frac{D(C_1 - C_2)}{C_0} = \frac{1}{f^2} \left(1 - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 R^2 / 8 t \quad \dots\dots\dots (21)$$

及び

$$\frac{D_1 C_2}{C_0} = \frac{1}{f^2 \lambda_0^2} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right)^2 R^2 / 8 t \quad \dots\dots\dots (22)$$

III. 拡散恒数の決定

(a) 炭化の場合 炭化の場合は炭化方法及び炭化条件によつて差異はあるが C_1 が一定と考えられる場合について測定し (21) 式を用いて計算した結果を Table 1 に示す。炭化の場合は炭化層は W_2C で、3.16% の炭素濃度であるとしたがこれは炭化層はすべて柱状組織を示すことからかように考えて良いといえる。次に Van't Hoff の方程式

$$\frac{d \log D(C_1 - C_2)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{Q}{R_0} \quad \dots\dots\dots (23)$$

(ここに T は絶対温度, Q は活性化エネルギー, R_0 は気体

恒数を表す)を用いて炭化反応における炭素の拡散の活性化エネルギー Q を求めると

$$Q = 32300 \text{ cal} \dots \dots \dots (24)$$

を得る。なお炭化温度が 1700°K 以下の場合のように比較的低い場合には炭化時間が進むにつれて炭素の滲透度が小

Table 1 Diffusion Constants of Carbon in Carburization at Various Temperatures.

Time of Carburization (sec)	$D(C_1-C_2)$ ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ g/sec}$)		
	1700°K	1850°K	2000°K
10	1.072	2.46	10.22
20	0.656	6.01	21.64
30	0.527	7.60	33.50
Average value	0.752	5.36	21.78

Table 2 Decrease of Resistans by Decarburization in Hydrogen at 2000°K .

Time (sec)	Specimen No. 1		Specimen No. 2		Specimen No. 3	
	$R(\Omega)$	$\lambda_t(\%)$	$R(\Omega)$	$\lambda_t(\%)$	$R(\Omega)$	$\lambda_t(\%)$
0	0.185	100	0.180	100	0.179	100
3	0.185	97.2	0.175	97.3	0.175	97.85
6	0.178	96.4	0.174	96.75	0.173	96.75
10	0.175	94.75	0.171	95.15	0.170	96.0
15	0.173	93.6	0.170	94.5	0.169	94.5
20	0.172	93.1	0.169	94.0	0.168	93.9
30	0.170	92.0	0.165	91.8	0.166	92.8
40	0.169	91.5	0.164	91.25	0.164	91.75
50	0.168	90.95	0.163	90.7	0.163	91.2
60	0.167	90.3	0.161	89.6	0.161	89.45
70	0.166	89.8	0.159	88.45	0.160	88.9
80	0.165	89.3	0.158	88.00	0.159	88.3
90	0.164	88.75	0.158	87.85	0.158	87.8
100	0.163	88.25			0.157	87.25
110	0.162	87.7			0.156	87.25
120	0.161	87.2			0.156	87.25
130	0.161	87.2				
140	0.161	87.2				

R =total cold resistance; λ_t =ratio of cold resistance after and before decarburization expressed by percentage; assuming $\lambda_0=100\%$.

さくなるように見える(第1報参照)のは、温度が低いため拡散が不充分で、表面炭素濃度が少いから緩和滲炭と同様の結果になると考えられる。

(b) 脱炭の場合 脱炭の場合は真空中の脱炭を考えると、これは Th-W 繊維の寿命の問題になるが、ここでは水素中における脱炭について考えてみる。一例として 2000°K における水素脱炭の時間による抵抗の変化を Table 2 に示した。表には Th-W 試料として径 0.318 mm 、 ThO_2 1.7% のものを水素炭炭によって種々の程度に炭化したものを用い、水素流速 243 c./sec (35 mmHg 圧力)の中で脱炭した場合を示してある。表によつて明らかなように抵抗は時間

と共に減少するが、その減少度は何れの試料においても大体同じ程度である。脱炭の場合は Photo. 1 に示すように表面から内部に向つて三つの違った層に分れているから繊維抵抗は各層をそれぞれ一つ宛の抵抗体として、これらの並列結合として算出しなければならない。水素中における

Photo. 1 Filament Partially Decarburized in Hydrogen.

脱炭の場合は炭化層がいわゆる層状組織を呈し W-C 共晶の状態にあるから 2.45% の炭素濃度を考えた方が適當であることは第4報に述べた通りである。しかしながら水素脱炭でない脱炭行程においては、やはり W_2C の組成で考察を進めた方がよい。一般にいつて脱炭行程においては炭化層の状態が炭素濃度として 2.45% の共晶組成と 3.16% の W_2C 組成との範囲にあるものとして取扱えば好都合である。(20)式と(20)'式との間において

$$s = \frac{1}{f\lambda_0} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right) \dots \dots \dots (25)$$

Fig. 3 Relation between λ_t and s ; λ_t represents the degree of decarburization, s , the degree of decarburization solid and dotted lines, the decarburization curves for carbon content 3.16% and 2.45%, respectively, and λ_0 , the initial degree of carburization.

なる関係式が用いられている。この式は面積比で定めた脱炭度(s)と冷抵抗比で定義した脱炭度(λ_t)との関係を示すものである。従つて 2.45% と 2.16% の両炭素濃度の場合について(25)式を計算した結果を Fig. 3 に示す。図中

実線は W_2C 組成、破線は $W-C$ 共晶組成の $s-\lambda t$ 曲線である。次に比較的实验誤差の少かつたと思われる結果から水素脱炭の場合の拡散恒数を求めてみると Table 3 に示す結果になる。脱炭の場合には拡散恒数を D_1C_2 で代用出来る。既に述べたように水素脱炭の場合には $W-C$ 共晶組成

Table 3 Diffusion Constant in Decarburization at 2100°K.

t (sec)	$\lambda_0 \cdot \lambda_t = \lambda_{t0}$	$s = \frac{1}{f\lambda_0} \left(\frac{1}{\lambda_t} - 1 \right)$ (%)		D_1C_1 ($10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ g/sec}$)	
		$f=0.93$	$f=0.75$	$f=0.93$	$f=0.75$
0	1.185	0	0	—	—
5	1.146	3.03	3.77	31.47	37.77
10	1.130	4.36	5.41	33.68	38.96
20	1.113	5.18	7.22	29.15	34.66
30	1.093	7.58	9.40	33.76	39.23
50	1.073	9.41	11.54	30.45	39.28
80	1.040	12.60	15.50	34.06	39.94
100	1.033	13.45	16.52	31.13	36.29
Average value				32.0	37.6

の 2.45% 炭素濃度として $f=0.75$ を適用すれば良いが、厳密には、脱炭の初期においては柱状組織が層状の共晶組織になるまでの過程が必要であるから W_2C 組成の場合の $f=0.93$ を適用しなければならない。次に (22) 式を変形して

$$\frac{1}{\lambda_t} = \frac{\sqrt{\frac{8D_1C_2}{C_0}} \cdot f \cdot \lambda_0}{R} \cdot \sqrt{t} + 1 \quad \dots\dots (26)$$

を得るが、この式を用いて、 $\lambda_0=1.208$ の炭化繊維について $\frac{1}{\lambda_t}$ と t の関係 (即ち $\frac{1}{\lambda_t}=1.45 \times 10^{-2} \sqrt{t} + 1$) を Fig. 4 に示した。図中●印は実測値で両者は極めて良く一

Fig. 4 Comparison with the theoretical curve and the experimental values in $\frac{1}{\lambda_t}$ and t diagram of the filament with $\lambda_0=1.208$ at 2000°K.

致する。即ちわれわれの導いた理論式は充分その適用性のあることが明らかになった。たゞ脱炭の場合は炭化の場合と異り理論曲線は常に最初の炭化度 (λ_0) がパラメーターと

なる。即ち径 0.318 mm, ThO_2 1.7% の炭化繊維の 2000°K における水素脱炭の理論式は

$$\frac{1}{\lambda_t} = 1.2 \times 10^{-2} \lambda_0 \sqrt{t} + 1 \quad \dots\dots (27)$$

となり、種々の λ_0 の値に対しこの関係を描けば Fig. 5 のようになる。次に脱炭度の温度による影響を調べた結果から各脱炭時間における拡散恒数を求めると Table 4 のよう

Fig. 5 The theoretical curves with the various λ_0 in the formula (27) at 2000°K.

Table 4 Diffusion Constants of Carbon in Decarburization at Various Temperatures.

Time of Decarburization (sec)	D_1C_2 ($10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ g/sec}$)		
	1650°K	2050°K	2150°K
5			350
10	1.5	33	300
15	1.6	35	220
20	1.2	37	260
30	1.7	34	
40	2.0	36	
Average value	1.6	35	280

になる。この場合も炭化の場合と同様にして水素脱炭における活性化エネルギーを求めると

$$Q=24430 \text{ cal} \quad \dots\dots (28)$$

となる。また理論的な真の拡散恒数 D_1 を求めるには、2000°K 附近における炭素の W 中への溶解度を 0.05% とすれば $C_2=96.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ を用いれば良いが、われわれは D_1 の代りに D_1C_2 を用いた方が都合の良いことは炭化の場合と同様である。

IV. 結 言

(1) $Th-W$ 及び純 W 繊維の炭化及び脱炭は鉄その他の金属のように炭素濃度が連続的に変化する場合と違うので、理論式を水の生成に関する Stefan の解法を用いて誘導し、炭化層が充分薄い時は、炭化層における炭素濃度勾配が一定であるとして取扱うことが出来る結果を得た。(2) 炭化の場合は炭化層における炭素含有量を 3.16% とし、水素脱炭の場合はこれを 2.45% としそれぞれ拡散の活性化エネルギーを計算し、32300 cal 及び 24430 cal を得た。(3) (1) の考察のもとに導いた理論式は水素脱炭の場合に実測値と極めて良く一致する。