日本金属学会誌 第49巻 第7号 (1985) 529-535

CO-N₂ 雰囲気における鉄の浸炭

葉 煦雲* 沼田博雄** 春山志郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 7 (1985), pp. 529-535

Carburization of Iron in CO-N₂ Atmosphere

Xu-yun Ye*, Hiroo Numata** and Shiro Haruyama**

Carburization of iron foils of different thicknesses has been studied under CO-N₂ atmosphere at 1173-1203 K by using an automatic microbalance. The rate of carburization was constant at the initial stage and then gradually decelerated by diffusion of carbon in the iron specimen until it was saturated with carbon. The initial rate was independent of the specimen thickness and probably controlled by a surface reaction. It was proportional to the partial pressure of CO at high pressures and to the square of the partial pressure at low pressures. This behavior was well explained by a kinetic equation that was derived by assuming a rate-controlling desorption of adsorbed oxygen atom created by dissociation of CO. The kinetic parameters of the surface reaction were obtained on the basis of the kinetic equation. The retardation of carburization reaction by diffusion in iron was discussed on the basis of a kinetic equation that was derived by solving the Fick's equation in the presence of surface reaction. Discussion was made especially on the effects of the specimen thickness, the kinetic parameters of surface reaction and the diffusion constant on the rate of carburization.

(Received January 17, 1985)

Keywords : carburization of iron, carbon monoxide-nitrogen atmosphere, kinetic equation, mechanism of surface reaction, kinetic parameters, adsorbed oxygen

I. 緒 言

鉄の浸炭反応機構については主として質量測定法あるいは電気抵抗法により研究が行われ、これまで多くの報告⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾がなされている。

Fruehanら⁽¹⁾は CO-He 雰囲気における鉄の浸炭反応は、活性錯合体 (CO)₂^{*} の形成を含む反応 (1) が律速しているとし、式 (2), (3) および (4) に示す速度式を導いた。

$$\text{速度式} \quad v = \phi_1 p_{\text{CO}}^2 \theta_{\square} \quad (2)$$

ここで $\theta_{\square} = \phi_{\text{CO}}/p_{\text{CO}}$, $\theta_{\square}$: 空いている吸着位置, p_{CO} : CO 分圧, v : 浸炭速度。

浸炭の初期では $a_{\text{C}} = 0$ と仮定して

$$\theta_{\text{CO}} \rightarrow 0 \quad v = \phi_1 p_{\text{CO}}^2 \quad (3)$$

$$\theta_{\text{CO}} \rightarrow 1 \quad v = \phi_1 \phi_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \quad (4)$$

彼は、浸炭初期の速度は試料の炭素含有量が 0.4% C までは一一定で、低 CO 分圧では速度は CO 分圧の自乗に比例するが、高 CO 分圧では CO 分圧に比例すると述べている。

Shatynski と Grabke⁽²⁾ は電気抵抗法により極めて高純度

の薄い鉄箔 (2.5×10^{-5} m) を用いて測定を行い、CO-He 雰囲気における浸炭反応について次のような機構および速度式を提出している。

$$v = \frac{k_1^+ k_2 p_{\text{CO}_2}}{k_1^+ p_{\text{CO}} + k_2 p_{\text{CO}} + k_1^- a_{\text{C}}} \quad (7)$$

ここで k はそれぞれの速度定数, a_{C} は炭素活量である。浸炭の初期には、 $a_{\text{C}} \rightarrow 0$, $k_1^+ \gg k_2$ であるから

$$v \doteq k_2 p_{\text{CO}} \quad (8)$$

しかし CO 分圧の高い領域では鉄の表面で二つの CO 分子の直接的衝突の確率が増加するので式 (1) のような機構が考えられ、CO 分圧の低い領域では速度は CO 分圧に比例し、高い領域では CO 分圧の自乗に比例すると述べている。また、彼は Fruehan の研究では試料が厚いので拡散の影響を受けて誤った実験結果が得られたのであり、高温

* 中華人民共和国機械工業部第三設計研究院, 現在: 東京工業大学工学部研究生 (The 3rd Research Institute for Design, Ministry of Mechanical Industry, Chongqing, China, Present address: Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

** 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

の下では CO 分子として鉄の表面に吸着するのは不可能であると Fruehan の説を批判した。

Kaspersma と Shay⁽³⁾は CO-N₂ 雰囲気における鉄の浸炭機構について次のように発表している。

ここで反応 (10) を律速段階と仮定して式 (11) に示す速度式を求め、浸炭速度は $1/a_G$ に比例すると述べている。

$$v = (1 - \theta_O) k_2^+ K_1 p_{\text{CO}} / a_G \quad (11)$$

ここで θ_O は吸着酸素の被覆率で a_G はグラファイト基準の炭素活量である。

しかし彼らの実験結果では浸炭速度が $1/a_G$ に対して比例する範囲は $1/a_G = 9 \sim 2$ の範囲であり、式 (11) の速度式は浸炭の初期および後期の挙動を説明できない。

これまでの報告では、いずれも鉄薄膜 ($2.5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ m}$) を試料として用いることにより拡散を無視して表面反応を取扱っているが、データのいくつかは膜厚依存性を示しており信頼性に欠けている。また、吸着中間体の脱離を律速とする点では多くの著者の意見に一致が見られるが、中間体の種類あるいは速度の CO 分圧依存性については意見は一致していない。

本論文では厚さ、純度および表面状態の異なる鉄試料を用い、CO-N₂ 雰囲気における浸炭による質量変化を連続測定し、その結果を表面反応ならびに表面反応と拡散を考慮した理論式を用いて考察した。

II. 実験方法

実験装置は Fig.1 に示すようにガスの混合部分と浸炭に伴う質量変化の連続測定記録部分よりなる。

質量の連続測定はレコーディングマイクロバランス (島津 RMB-50 V 形) を用いて行った。ガス流量計はフローコントローラー付流量計 (小島 MODEL 2503F) を用いた。

浸炭温度は $1173 \sim 1203 \pm 5 \text{ K}$ の範囲で、また CO 分圧は $0.15 \times 10^5 \sim 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲で測定を行った。反応管は内径 $\phi 2.6 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、管長 $4.6 \times 10^{-1} \text{ m}$ である。ガス総流量はガス層の拡散が無視できるように予備実験に基づいて $5.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ を選んだ。各種ガスの純度は 99.99% である。

試料は高純度の電解鉄箔、圧延鉄箔および市販純度の圧

Fig.1 Experimental setup.

延箔ならびに各種圧延箔の表面に機械加工をしたものを用いた。成分は Table 1 に示してある。試料の寸法は長さ 0.03 m 、幅 0.01 m とし、厚さは 2.5×10^{-5} 、 3.6×10^{-5} 、 6.5×10^{-5} および $11 \times 10^{-5} \text{ m}$ の 4 種類である。

実験操作としては、まず試料を超音波洗浄器で十分に脱脂後電気炉に設置し、バランスのゼロ調整を行い、1時間 N₂ ガスで換気後、昇温を行い、 1.8 ks H_2 ガスで還元処理をしてから、浸炭雰囲気に変えた。質量変化量は予備実験から求められたガスの置換に要する時間経過後、測定記録した。

III. 実験結果

1. 浸炭曲線

CO-N₂ 雰囲気における異なる温度の浸炭曲線を Fig.2 および Fig.3 に示す。縦軸は単位面積あたり炭素増加量の対数、横軸は浸炭時間の対数である。浸炭曲線は初期には勾配 1 の直線を示すが、徐々に直線からずれ、ついには飽和する。ここで、飽和または SATURATION は Fe-C 系で γ -Fe への飽和炭素濃度を示す。また浸炭曲線は CO 分圧の増加によって左へ移行する。すなわち、初期には浸炭速度は一定であり、時間とともに徐々に遅くなり、飽和に達することおよび CO 分圧の増加に従って浸炭速度は増加することがわかる。浸炭後期において、飽和に達した後も質量増加が見られるが、これはいくつかの報告⁽⁶⁾に述べられているように表面での炭素の析出によるものである。

Fig.2 と Fig.3 の実験条件は温度のほかは同一であるが、 1173 K の場合の直線部分は、 1203 K の場合より長いことがわかる。すなわち、 1203 K の場合、初期の一定速度を示す時間が短かく、次の段階への移行が早いことを示している。

Table 1 Chemical composition of sample.

No.	Form	Element content (mass%)							
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
1	electrolytic iron	0.002~0.007	<0.008	<0.001	<0.002	<0.0015	<0.001	0.0007	0.011
2	pure iron	0.0015	<0.005	<0.01	0.0008	<0.0005	<0.001	0.0018	0.011
3	commercial iron	0.007	0.05	0.44	0.032	0.010	0.002	0.0018	0.022

Fig. 2 Carburization curve of electrolytic iron foil (thickness : 2.5×10^{-5} m) at 1173 K.

Fig. 3 Carburization curve of electrolytic iron foil (thickness : 2.5×10^{-5} m) at 1203 K.

Fig. 4 Plot of mass gain against square root of time.

Fig. 5 Plot of mass gain against square root of time.

Fig. 4 および Fig. 5 は時間 t の平方根に対して示した浸炭曲線である。

Fig. 5 は Fig. 3 のデータに相当し、1203 K で浸炭をした薄い電解鉄の結果であり、Fig. 5 の曲線部分は Fig. 3 の直線部分に、また Fig. 5 の直線部分は Fig. 3 の曲線部分に相当している。

Fig. 4 は 1173 K で浸炭をした厚い (1×10^{-4} m) 市販純鉄の圧延箔およびその表面に加工をしたものの結果であるが、いずれも初期には曲線を示し、ある時点 (ほぼ 0.20 ~ 0.25% C の濃度に等しい時) から直線になることを示す。

Fig. 2, 3 より炭素の増加量は初期では時間 t に比例し、Fig. 4, 5 より中期では $\sqrt{t}$ に比例することがわかる。これらの図よりも CO 分圧が高いほど、また試料の厚さが薄いほど、および炭素の拡散係数が小さいほど、浸炭速度一定の時間が短かく、短時間で炭素増加量は $\sqrt{t}$ に比例するようになることがわかる。

2. 初期浸炭速度と試料の厚さ

1173 K, 50% CO-N₂ 雰囲気における 4 種類の厚さの市販純度圧延箔の浸炭の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から、4 本の曲線は初期にはほとんど重なっているが、徐々に直線からずれてわかれていくことがわかる。すなわち、初期の浸炭速度は厚さに依存しないが、直線からのずれの起る時間は厚さの薄い試料ほど早いことがわかる。

3. 初期浸炭速度と CO 分圧

Fig. 7 に異なる試料についての CO 分圧に対する初期浸炭速度の依存性を示す。すべての試料について、CO 分圧の高い領域では、速度は CO 分圧に比例することがわかる。CO 分圧の低い領域では曲線となっているが、図の左上に示すように log-log 図で表すと、その領域では勾配 2 の直線を示し、速度は CO 分圧の自乗に比例することがわ

Fig.6 Carburization curve of cold-rolled iron plates with different thicknesses at 1173 K in a 50Co-50N₂ gas mixture.

Fig.7 Plot of carburization rate against CO partial pressures as compared with theoretical curve.

▲ : 1203 K electrolytic iron, △ : 1173 K electrolytic iron, ● : 1203 K cold-rolled pure iron, □ : 1173 K cold-rolled commercial iron as ground and ■ : 1173 K cold-rolled commercial iron.

かる。また Fig.7 から初期浸炭速度は試料の純度および表面状態により変化することがわかるが、これについては後報で述べる。

以上の実験結果から、(1)初期の浸炭速度は一定であり、CO 分圧の低い場合には浸炭速度は CO 分圧の自乗に比例し、高い場合には CO 分圧に比例することがわかった。この結果は Fruehan の結果と一致している。また (2)初期の浸炭速度は厚さに依存せず、(3)中期では炭素増加量は $\sqrt{t}$ に比例することがわかった。

IV. 考 察

先に述べた実験結果(1)および(2)から、浸炭の初期には拡散の寄与は小さく、表面反応が律速していると考えら

れる。しかし、結果(3)により、浸炭の中期以降では浸炭速度は拡散の影響を受け、ついには拡散律速に移行すると考えられる。

それ故、浸炭の初期速度については表面反応律速として取扱ひ、全過程に対しては表面反応と拡散を考慮した理論式を用いて取扱うこととした。

1. 表面反応律速による取扱ひ

CO-N₂ 雰囲気における鉄の表面での浸炭反応機構は次のように考えられる。

この機構は本質的には Grabke と同じものであるが、本報では反応(12)は非常に速く平衡となっており、反応(13)を律速段階と仮定している。それ故、式(12)の平衡定数を K_1 とすると ($K_1 = k_1^+ / k_1^-$)、各素反応の速度式は次のように書ける。

$$\text{式(12)について } v_1^+ = k_1^+ p_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{O}}) \quad (14)$$

$$v_1^- = k_1^- a_{\text{C}} \theta_{\text{O}} \quad (15)$$

$$\text{式(13)について } v_2 = k_2 p_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (16)$$

ここで、 v_1 : 反応速度, mol/m²·s; k_1 : 反応速度定数, mol/m²·s·Pa (k_1^- : mol/m²·s); p_{CO} : CO ガスの分圧, Pa; θ_{O} : 吸着酸素の被覆率; a_{C} : 炭素の活量 (グラファイト基準)。

$$v_1^+ = v_1^-$$

$$\text{故に } k_1^+ p_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{O}}) = k_1^- a_{\text{C}} \theta_{\text{O}}$$

$$\theta_{\text{O}} = \frac{K_1 p_{\text{CO}}}{K_1 p_{\text{CO}} + a_{\text{C}}} \quad (17)$$

式(17)を式(16)に代入し、浸炭反応の速度式は次のように表わされる。

$$v = k_2 p_{\text{CO}} \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + a_{\text{C}} / K_1} \quad (18)$$

ここで、 $a_{\text{C}} = 1$ と仮定すると

$$p_{\text{CO}} \ll a_{\text{C}} / K_1 \quad v \approx k_2 K_1 p_{\text{CO}}^2 \quad (19)$$

$$p_{\text{CO}} \gg a_{\text{C}} / K_1 \quad v \approx k_2 p_{\text{CO}} \quad (20)$$

すなわち CO 分圧の低い場合には、速度は p_{CO}^2 に比例し、CO 分圧の高い場合には、速度は p_{CO} に比例することになり、これは実験の結果とよく一致している。理論式(18)を用いて、実験で測定した2組の v および対応する p_{CO} を代入して、 k_2 および K_1 を求め、その k_2 と K_1 を使用し、すべての p_{CO} に対応する v を求めて、得られた理論曲線を Fig.7 に太線で示す。理論曲線は実験値とよく一致している。

さらに速度式(18)の妥当性を確かめるために種々の温度における浸炭速度の測定を行い、 k_2 に関する活性化エネルギー (ΔE) および K_1 に関する反応のエンタルピー (ΔH) を求めた。

1133~1253 K の温度範囲で、15.6%CO-N₂ および 50%

Table 2 Activation energy and reaction enthalpy.

Temp. (K)	Rate constant, k_2 (mol/m ² ·s·Pa)	Activation energy, ΔE (kJ/mol)	Temp. (K)	Equilibrium constant, K_1 (1/Pa)	Reaction enthalpy, ΔH (kJ/mol)
1133	2.11×10^{-3}	169.1 (185.4)*	1153	5.75	-125.6 (-140.4)**
1173	4.10×10^{-3}		1173	4.56	
1203	5.59×10^{-3}		1193	3.63	
1253	1.17×10^{-2}		1243	2.71	

* H.J.Grabke⁽⁸⁾** R.W.Gurry and L.S.Darken and H.J.Grabke⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

CO-N₂ 雰囲気における電解鉄の浸炭速度を測定し、式 (19), (20) よりそれぞれの k_2 および K_1 を計算して Table 2 に示す。 ΔE および ΔH は次の式によって求めた。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (21)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (22)$$

Grabke⁽⁸⁾ が鉄の表面における炭素の同位体置換の研究により求めた活性化エネルギーは、 $\Delta E = 185.4$ kJ/mol である。本実験の結果は 169.0 kJ/mol であるから、よく一致している。

ΔH は次のように熱力学計算により推定することができる。

この値も本実験の結果とよく一致している。

2. 表面反応と拡散

表面反応を炭素の表面通過係数 K' として考慮した拡散式は次式のように書ける。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (-l < x < l) \quad (23)$$

$$\text{境界条件} \quad -D \frac{\partial C}{\partial x} + K'(C_s - C_t) = 0 \quad (24)$$

$$h = K/D \text{ とすると} \quad (25)$$

$$\pm \frac{\partial C}{\partial x} + h(C_s - C_t) = 0 \quad (x = \pm l) \quad (26)$$

$$t=0; C=C_0=0 \quad (27)$$

ここで、 C_s : 飽和層の炭素濃度、質量百分%; $2l$: 板の厚さ、m; D : 炭素の拡散係数、m²/s; K' : 炭素の表面通過係数、m/s。

この拡散式は、熱伝導についての同形の式について次のように解かれている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} C(x,t) &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D\alpha_n^2 t) \frac{(\alpha_n^2 + h^2) \cos \alpha_n x}{(\alpha_n^2 + h^2) l + h} \\ &\times \int_0^l (C_0 - C_s) \cos \alpha_n x dx \end{aligned} \quad (28)$$

ここで、 α_n は式 $\alpha_n \tan \alpha_n l = h$ の正根である。式 (28) は時間 t における試料の炭素増加量 M_t および飽和時の増加量 M_∞ の式に書き直すと次の式となる。

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{\alpha_n^2 [(\alpha_n^2 + h^2) l + h]} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \log\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) &= \log \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2 [(\alpha_n^2 + h^2) l + h]} \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{D\alpha_n^2 t}{2.303} \end{aligned} \quad (30)$$

$t=0$ の時、 $M_t=0$

$$\text{故に} \quad \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2 [(\alpha_n^2 + h^2) l + h]} = 1 \quad (31)$$

α_n の値は式 (31) に満足すると

$$\log\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{D\alpha_n^2}{2.303} t \quad (32)$$

それ故、理論式 (29) に従うと、 $\log(1 - (M_t/M_\infty))$ の値を t に対してプロットすると、傾き $-\sum_{n=1}^{\infty} (D\alpha_n^2/2.303)$ の原点を通る直線が得られるはずである。

Fig.8 は理論式 (29) を用いて、一定の l と D の値を入

Fig.8 Effect of transfer coefficient K' on theoretical carburization curve.

れて、通過係数 K' を変化させて計算した結果である。図により K' の増加とともに直線は水平から垂直方向へ変化して行くことがわかる。 K' が小さい、すなわち表面反応速度が拡散速度に比べて相対的に遅いと、直線は水平に近づき、 K' が大きい、すなわち、表面反応速度が速いと直線は垂直に近づく。それ故、この直線が水平に近いほど、表面反応速度は遅く、表面反応が律速する時間は長く、垂

Fig. 9 Effect of thickness on theoretical carburization curve.

Fig. 10 Comparison between experimental and theoretical carburization curves—Effect of CO partial pressure.

直に近いほど、表面反応速度が速いから、拡散の寄与が著しくなっていると言える。

Fig. 9 は式 (29) で K' と D の値を一定とし、厚さ l を変化させて計算したものである。図により、たとえ K' および D の値は同じであっても、 l を変えると直線の傾きが変わることがわかる。それ故、厚さの異なる箔のデータを一緒にこの図で比較すると誤解を招きやすいが、一般に試料が厚いほどその表面反応の律速する時間は長いと言える。この事は実験結果 (Fig. 4 と Fig. 5 との比較) に一致していることを示した。

Fig. 10 は理論直線と実験値の比較である。CO 分圧が低いと、実験結果によると表面反応速度は遅く、拡散の寄与は小さい。この図でもその実験値は理論式に一致して、曲線は水平に近づくことがわかる。また CO 分圧が高いと、表面反応速度は速く、拡散の寄与は著しく、曲線は垂直に近づく。

D の値が大きいと、 K' の値が相対的に小さくなるので、

† 1173 K の試料は α -Fe であるが、浸炭が進行し、平均の炭素含有量 0.02% で γ -Fe となる。本研究の解析によると、拡散層が示唆され、試料内部では α + γ -Fe と考えられるが、ここでは試みとして α -Fe の拡散係数を用いた。

表面反応が律速する時間は長くなる筈である。従って、1203 K の場合、 γ -Fe 中の炭素の拡散係数 $D=2.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、1173 K の場合†、 α -Fe において $D=5.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (31) で、30 倍も高く、1173 K で浸炭した場合、表面反応が律速する時間は 1203 K の場合より長いことになる。実験結果においても、1173 K の浸炭曲線の直線部分は確かに 1203 K のより長い (Fig. 2 と Fig. 3)。しかし、温度による浸炭曲線の違いは、単純に α -Fe と γ -Fe の拡散係数による説明に限らず、表面反応速度の要因も考慮されねばならない。

実験結果によると、15.6%CO~100%CO の N_2 ベース雰囲気における厚さ $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}$ の電解鉄の浸炭過程は、1173 K でその炭素の表面通過係数 K' は $6.48 \times 10^{-8} \sim 6.42 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ ($h=124 \sim 1231 \text{ l/m}$) で、1203 K では、 $K'=2.24 \times 10^{-8} \sim 1.02 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ ($h=973 \sim 44242 \text{ l/m}$) であり、厚さ $11 \times 10^{-5} \text{ m}$ の高純度圧延箔については、1203 K の時、 $K'=3.36 \times 10^{-8} \sim 7.30 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ ($h=1460 \sim 310719 \text{ l/m}$) の範囲である。

Fig. 11 のように M_t/M_∞ を t に対してプロットをすると、実験値は飽和の近くまで (ほぼ平均濃度は 0.8% C に達した所)、ほとんど理論曲線に一致していることがわかる。飽和に極近い部分はずれて来るが、これは浸炭の後期では表面上で炭素の析出が起ることによって考えられる。

Fig. 11 Carburization curve— M_t/M_∞ -time at 1173 K.

V. 結 論

- (1) 浸炭過程は、その初期には表面反応が律速するが、徐々に拡散律速に移行しついに飽和に達する。
- (2) 浸炭の表面反応は吸着酸素の脱離過程が律速すると考えられ、浸炭の速度は CO 分圧に依存し、その速度式は次のように示すことができる。

$$v = k_2 \cdot p_{\text{CO}} \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + (a_{\text{C}}/K_1)}$$

- (3) 表面反応と拡散を考慮した浸炭の理論式により半定量的に鉄板の浸炭過程を説明できる。理論式は次のようである。

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{\alpha_n^2 [(\alpha_n^2 + h^2)l + h]}$$

本研究に際して、測定装置ならびにコンピューター計算のご指導をいただきました東京工業大学 水流 徹助教授に感謝致します。また浸炭装置についてご協力と助言をいただいた小室 登助手に感謝致します。

機械工学科の戸倉 和助手および実習工場の吉澤 鉦 治助手から機械加工のご協力と助言をいただいたことを感謝致します。

また著者の一人はこの研究を行う機会を与えてくださった中国機械工業部第三設計研究院に感謝致します。

文 献

- (1) R.J.Fruehan : Met. Trans., **4** (1973), 2123.
- (2) S.R.Shatynski and H.J.Grabke : Arch. Eisenhütten., **49** (1978), 129.
- (3) J.H.Kaspersma and R.H.Shay : Met. Trans. B, **12B** (1981), 77.
- (4) J.H.Kaspersma and R.H.Shay : Met. Trans. B, **13B** (1982), 267.
- (5) C.Borgianni and F.M.Marchi Ricci : Metallurgia Italiana, **4** (1983), 243.
- (6) 西山 誼行 : 石油学会誌, **17** (1974), 454.
- (7) 笛木和雄 : 日本金属学会会報, **14** (1975), 125.
- (8) H.J.Grabke : Berechte der Bunsen Gasellschaft für Physikalische Chemic, **71** (1967), 1067.
- (9) R.W.Gurry and L.S.Darken : *Phycial Chemistry of Metals*, Int. Student Edition, McGraw-Hill Co. Inc., (1953), p.403.
- (10) H.J.Grabke : Annals of the New York Academy of Sciences, **213** (1973), 110.
- (11) H.S.Carslaw and J.C.Jaeger : *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, (1959), p.114.
- (12) M. Arita, N. Takashima, Y. Ichinose and M. Someno : Z. Metallk., **72** (1981), 238.
- (13) 日本金属学会編集 : 金属データブック, (1974) .