

新ガス成分  $C_2N_2O$  の利用に関する研究 (I)

(都市ガスを用いる場合の鋼の表面硬化)

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

岡本正三\*・白井直人\*\*

ON THE UTILIZATION OF A NEW GASEOUS CONSTITUENT  $C_2N_2O$  (I)

(Case Hardening of Steels by the use of Town Gas)

Masazō Okamoto, Dr. Eng., and Naoto Shirai.

## Synopsis:

A more powerful and simplified method of case hardening as well as of bright annealing by the use of town-gas has been proposed. The method was to make the case hardening power of modified town gas more effective by utilizing the cyanide salts and the oxidizing constituents in a closed vessel. A new gaseous constituent  $C_2N_2O$  was theoretically estimated to be its important one, being illustrated by comprehensive experiments.

Steels were oxidized by heating in the atmosphere of town-gas, but were bright-annealed or case-hardened by addition of the  $K_4Fe(CN)_6$  over 0.5gr per litre town-gas. Carbonitriding power became maximum at 3gr.  $K_4Fe(CN)_6$  per litre town-gas, and was reduced by addition over it, the reason being that the concentration of  $C_2N_2O$  gas, having vital effect in case hardening, became maximum at 3gr./lr.

## I. 緒 言

ガス滲炭法は固態滲炭法に比し種々の利点を有するにも拘わらず我が国に於てあまり利用されていないのは、ガス滲炭剤として都市ガスが過剰の酸化成分を含有している、そのまゝでは滲炭を行うことができないためである。これを利用するためには予備処理により酸化成分を除去する特殊装置を必要とするが<sup>1)~6)</sup>、それらは何れも高価乃至は煩雑な上、かくして得られたガスの滲炭能力は固態滲炭剤に比して劣り<sup>7)</sup>、且つ又これら滲炭剤は酸化鋼に対してはその滲炭力が著しく弱められる等の欠点をもつ<sup>7)</sup>。

著者らは先に種々の脱炭試料を黄血塩を含む固態滲炭剤中で加熱復炭せしめた結果、一般に黄血塩を含む固態滲炭剤は酸化鋼に対する滲炭力が著しく強力であること及びこの滲炭剤中に適量の酸化剤を添加して無酸化鋼を滲炭した場合、この滲炭剤の滲炭能力は著しく増大すること等を知つた<sup>8)</sup>。以上の事実より都市ガスの利用に際して従来の方がその酸化成分の除去のみを眼目とするのとは異なり、都市ガス中の酸化成分を變成すると同時にこれを利用することによって著しくその表面硬化能力

を高めんとする観点に立つて研究を進めてきた。そして多数の実験結果に立脚する理論的考察によつて  $C_2N_2O$  なる新成分ガスの存在すること、及びこれが光輝加熱乃至表面硬化の処理に重要な役割をもつことを知つた。本報告はその研究の一部で、都市ガスによる場合の鋼の表面硬化を述べたものである。

## II. 試料及び実験方法

試料としては第1表に示す如き組成をもつ肌焼鋼、共析鋼及び高速度鋼を使用した。実験方法は、第1図に示す如き装置を用い、脱水した黄血塩及び試料を別々のポートに載せて、石英管A中に入れ、真空ポンプVにより石英管を真空に引いた後コックCにより都市ガスを導入し、管内の圧力が 200mm Hg になつたとき、コックCを閉ぢ、この密閉気圏中で石英管を加熱して圧力計Uによりガス圧の変化を測定した。

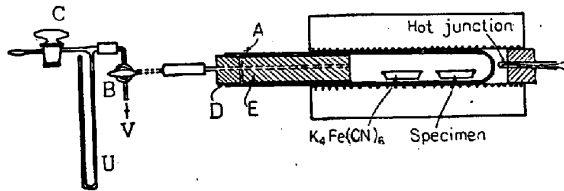
こゝで常温に於けるガス圧を 200mm Hg としたのは加熱及び塩の熱分解等による管内のガス圧の増加が圧力

\* 東京工業大學教授、工博。

\*\* 東京工業大學

第1表 試料の化学組成, wt%

鋼種	C	Si	Mn	P	S	W	Cr	V	Ni
肌焼鋼	0.14	0.16	0.42	0.013	0.015	—	—	—	—
Sup 3	0.87	0.27	0.36	0.030	0.010	—	0.16	—	0.10
高速度鋼2種	0.92	0.35	0.49	0.035	—	15.85	4.88	0.52	—



第1図 実験装置

計の測定限界 1600 Hg を越えないようにするためである。ゴム栓口の奥に、図示する如く石綿と粘土で固めた筒Eを挿入したのは、加熱部分の温度分布を均一にすると同時に加熱されぬ部分の容積を出来るだけ小さくして実験による誤差を少なくするためである。又、容器として石英管を選んだのはこれが (CN)<sub>2</sub> ガスと反応しないからである。使用したガスの組成を第2表に示す。最初に各試料を一定温度で一定時間加熱した場合に於ける黄血塩の添加量と滲炭窒化量との関係を求め、次に黄血塩添加量、一定の加熱温度に於ける加熱時間及び滲炭窒化量との関係について検討した。

第2表 使用せる都市ガスの組成

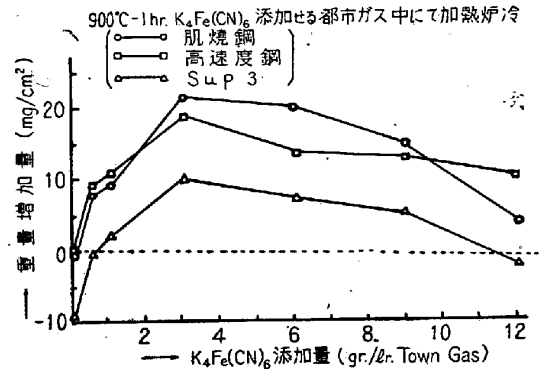
ガス成分	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cm Hn
濃度 (%)	2.2	3.40	23.45	38.2	22.10	8.30	2.0

### III. 実験結果とその考察

#### (1) 黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係

約 150°C に長時間加熱して完全に結晶水を除去した黄血塩粉末を都市ガス中に添加し、その密閉器中に於いて 900°C 1hr 加熱炉冷した場合の各試料の黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係を詳細に追求した。

先ず黄血塩添加量と重量変化との関係は第2図に示す如く、黄血塩無添加の場合は肌焼鋼、高速度鋼は殆んど重量の変化なく、Sup 3 のみ著しく重量減少を示し、各試料とも黒青色の薄い酸化膜に被われ明かに酸化脱炭したことを示すが、黄血塩を添加すれば各試料とも重量は増加し 3gr/lr で重量増加量最大となり、それ以上添加量を多くするも却つて重量は減少する。なお、黄血塩添

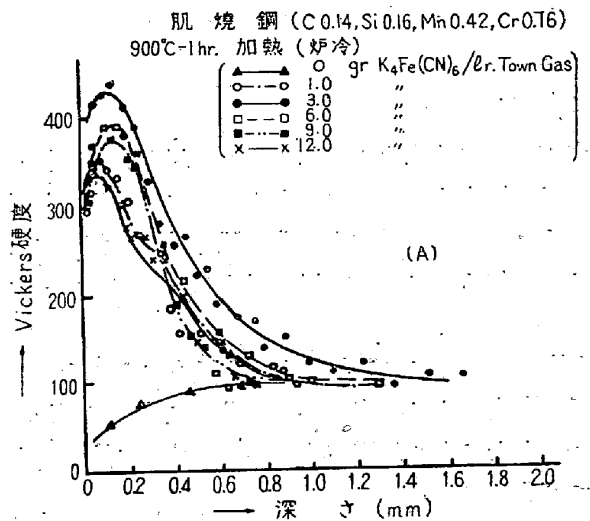


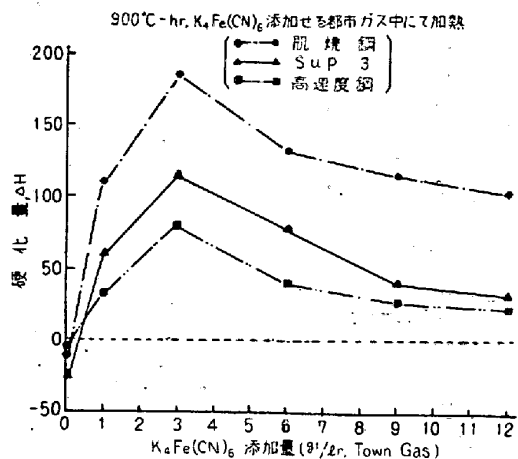
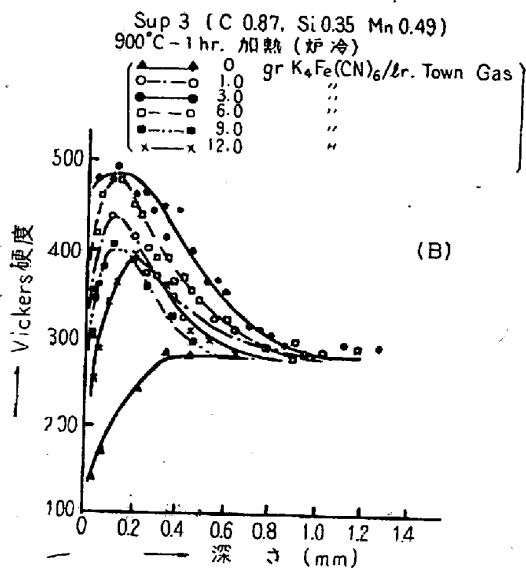
第2図 黄血塩添加量と重量増加量との関係

加量 0.5gr/lr 以上になると酸化は起らず試料表面は銀白色乃至は金属光沢を呈する。

各試料の硬化層の硬度変化を第3図に示す。これによれば各試料とも無添加の場合は酸化脱炭により表面硬度は著しく低下している。黄血塩の添加により表面硬度は急激に増し、3gr/lr で表面硬度は最高となり硬化深さも最も深くなる。これ以上添加量を多くすれば表面硬度及び硬化深さは却つて減少を示す。

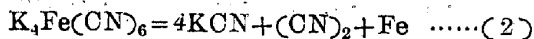
第3図に示す硬度変化により硬化量、即ち滲炭窒化量を求めると第4図の如くなる。各試料とも黄血塩無添加の場合は酸化脱炭を起し硬化量は負となるが、黄血塩の添加により硬化量は急激に増し 3gr/lr で硬化量が最大となり、それ以上添加量を多くすると硬化量は却つて





第 4 圖 黄血鹽添加量と硬化量との關係

K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の 600°C~720°C に於ける熱分解反応は真空中では次の如く起るとされている<sup>11)</sup>。



しかるに本研究の如く黄血塩を酸化性ガス雰囲気中で加熱した場合には真空中とは異つた分解反応を起すことが予想される。

B. Wred 氏<sup>12)</sup>によれば、活性窒素は WO<sub>3</sub>, PbO 等に対し強力な還元作用を有し安定な NO ガスを生ずるとしている。同様に発生機 (CN)<sub>2</sub> ガスもまた強力な還元作用を有し、酸化剤又は酸化性ガスのある場合には直ちにこれと結合することが考えられる。そして真空中での分解反応は (2) 式に示す通りであるが、大気中で加熱した場合にはこれらの分解生成物は充分な酸素の供給の下に高次の酸化様式をとるものと思われる。しかし一定容量の密閉器中に於いて加熱する場合には以上二者の何れともその趣を異にする。

一般に発生機 (CN)<sub>2</sub> ガスと酸素との反応により生成するガスを考えるに、理論上第 3 表に示す如き結合状態が考えられる。密閉器中にて (CN)<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> とが

第 3 表 (CN)<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> との結合様式

CN : O	分子式	構造式
2 : 1	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	N≡C—O—C≡N
2 : 2	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N≡C—O—O—C≡N
2 : 3	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N≡C—O—O—O—C≡N
⋮	⋮	⋮

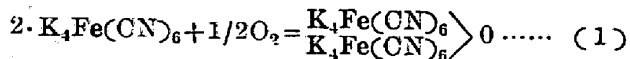
結合する際、(CN)<sub>2</sub> ガスの量が酸素量に対して当量或は過剰に存在する場合、即ちその反応によつて密閉器中の雰囲気が無酸化性乃至は還元性の雰囲気となり遊離の酸化性ガスが全く存在しない場合、発生機 (CN)<sub>2</sub> ガスと酸素との反応による生成ガスは出来るだけ低級の酸化様式をとらうとする。

第 3 圖 黄血鹽添加量と硬度變化との關係減少する。

(2) 結果の考察

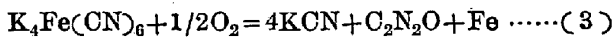
都市ガス中に黄血塩を添加すれば、以上述べた如く、3gr/lr で滲炭窒化が最もよく進み、更に黄血塩添加量を多くすると却つて滲炭窒化が進み難くなる。何故にこの様なことが起るのかについて以下考察してみることにする。

黄血塩の熱天秤による加熱変化曲線<sup>10)</sup>によりその熱分解反応を推測するに、約 100°C 附近に於いて 3 分子の結晶水を完全に失つた後 350°C~500°C に於いて次式に従つて酸化される。



従つてその結合状態は最も低級の酸化形式なる C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の形をとると考えるのが妥当である。同時にこの様な雰囲気中では K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の分解生成物 KCN, Fe は当然酸化されることなくそのままの形でいる筈である。何故ならば Fe はたとえ FeO になつたとしても直ちに (CN)<sub>2</sub> ガスによつて還元されるからである。又、KCN は酸化すると KCNO となるがこれは 600°C 以上では不安定で酸素を一部放出して  $\frac{KCN}{KCN} > O$  の形をとり、850°C 迄は融体として存在し気化しない<sup>13)</sup>。しかるに 600°C~720°C に於いて、K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の熱分解により液状 KCN は強還元性の (CN)<sub>2</sub> ガス中に包まれ、(CN)<sub>2</sub> ガスが優先的に O<sub>2</sub> と結合して安定な C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O ガスとなるため KCN は酸化性ガスとの接触を絶たれる。従つて KCN は酸化されることなくそのままの形でいるものと思われるがこのことは後述する実験結果とよく一致する。

従つて、黄血塩を添加せる密閉器を加熱してその密閉器中の雰囲気が無酸化性乃至は還元性となる場合には次の如き分解反応を起すと考えられる。



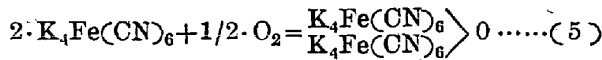
こゝに C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の結合様式は (4) 式に示す如きものである。



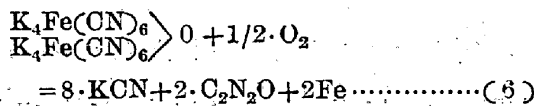
即ち C と N とが原子結合によつて 3 重結合をなし、それによつて生ずる C の不対電子 1 個が O<sub>2</sub> 原子の不対電子と配合するのである。この様な原子結合によつて安定な C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O なるガスを生成すると考えるのである。

故に K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> を密閉した都市ガス中で加熱した場合、K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> はその酸化成分に対して次の如く反応する。

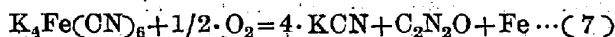
先ず O<sub>2</sub> に対しては、350°~500°C で K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の酸化が起る。



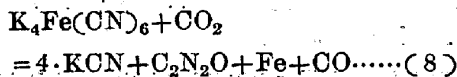
これが更に 600°~720°C に於いて次の如く反応する。



故に結局下式の如くなる。((5)+(6))



また、CO<sub>2</sub> ガスに対しても同様に次の如く反応する。

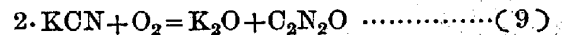


(7)、(8) 両式より判る如く、CO<sub>2</sub> の K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> に対する酸素の供給能力は O<sub>2</sub> の 1/2 である。故に簡

単のために CO<sub>2</sub> 1 分子量は O<sub>2</sub> 1/2 分子量に当るものとして計算することにする。而して使用せる都市ガスの組成は第 2 表に示す如くであるが、これによると酸化成分は O<sub>2</sub> 8.3%, CO<sub>2</sub> 2.2% であるから酸素量にして 8.3+2.2/2=9.4% と考えてよい。故に 1l 中の O<sub>2</sub> の量は 94cc である。この酸素に対して (7) 式を満足するための K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の必要量は

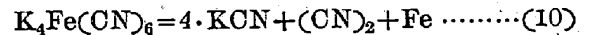
$$368gr \times \frac{94c.c.}{11200c.c.} = 3.08gr$$

となる。即ち、都市ガス 1l につき K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 3.08gr を添加したとき (7) 式に従つて C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の発生量は最大となる。K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の添加量がこれより少ない場合には、過剰の O<sub>2</sub> は直ちに KCN と結合しこれは 850°C 以上に於いては次の如く分解する。

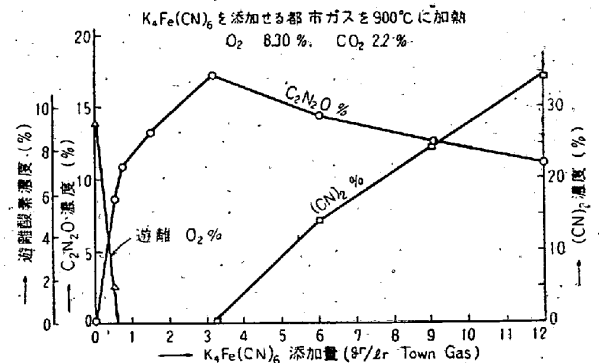


この分解反応については二、三の研究があるが<sup>14)</sup>その詳細は後報で述べることにする。

また、3.08gr/lr よりも黄血塩の添加量が多い場合には過剰の K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> は次式に従つて分解を起し (CN)<sub>2</sub> ガスを発生する。



従つて、黄血塩添加量と黄血塩を含む都市ガスの分解反応直後に於けるガス組成との関係についてみれば、第 4 表の計算に基づき、第 5 図に示す如くなる。これに



第 5 図 黄血鹽添加量と C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, (CN)<sub>2</sub> 及び酸素濃度との關係

より判る如く、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度は黄血塩の添加により急激に増し 3gr/lr で最大となり、更に添加量を多くすると減少を示す。こゝに興味ある事實は第 5 図と第 2 図又は第 3 図とを比較すると両者の傾向が全く同じであることである。即ち、滲炭窒化量は 3gr/lr で最大となるが C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度もこゝで最大となり、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度の低い所では滲炭窒化も進み難い。滲炭窒化作用のあるガスは C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O と (CN)<sub>2</sub> とであるが、これによれば (CN)<sub>2</sub>

第 4 表  $C_2N_2O$  及び  $(CN)_2$  ガスの發生量

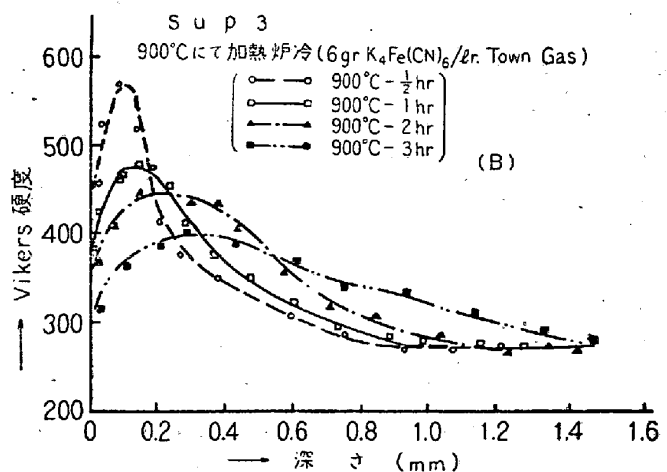
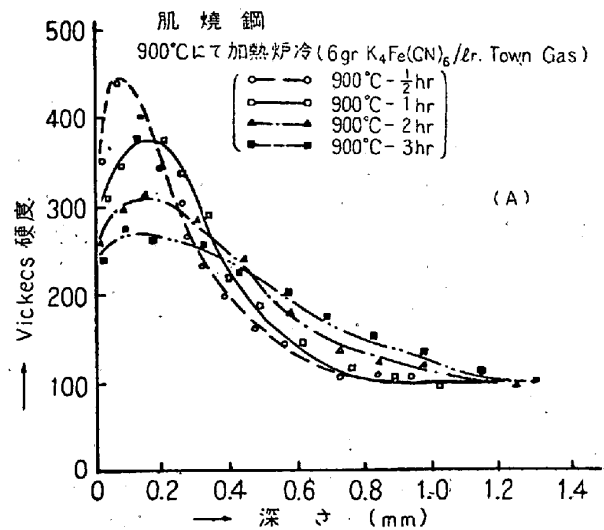
$K_4Fe(CN)_6$ 添加量 (gr/lr)	(7) 式により生ずる $C_2N_2O$ 量 (c.c.)	(7) 式反應後の殘存 $O_2$ 量 (c.c.) $O_2$	(9) 式により生成する $C_2N_2O$ 量 (c.c.)	(9) 式反應後の殘存遊離 $O_2$ 量 (c.c.)	$C_2N_2O$ の總發生量 (c.c.)	$(CN)_2$ の發生量 (c.c.)	全ガス量 (c.c.)	$C_2N_2O$ の濃度 (%)
0.5	30.4	78.8	60.8	18	91.2	0	1015.2	8.9
0.618	37.6	75.0	75.2	0	112.8	0	1018.8	11.1
3.08	188	0	0	0	188	0	1094	17.2
6.0	188	0	0	0	188	182	1276	14.7
12.0	188	0	0	6	188	546	1640	11.4

ガスの濃度は 6gr/lr より急激に増加しているに拘らず 滲炭窒化量に何ら支配的影響を与えていず、 $C_2N_2O$  の濃度が滲炭窒化量に決定的影響を及ぼしている。都市ガス中の酸素ガス量は一定であるから  $C_2N_2O$  ガス発生量も  $K_4Fe(CN)_6$  3gr/lr 添加で一定となり、これ以上  $K_4Fe(CN)_6$  を添加しても  $C_2N_2O$  ガスは生成されず  $(CN)_2$  ガスとなる。従つて  $K_4Fe(CN)_6$  を 3gr/lr 以上添加した場合滲炭窒化量が却つて減少するのは、 $(CN)_2$  ガスの滲炭窒化能力が  $C_2N_2O$  のそれに比して著しく弱いためであると結論せざるを得ない。

さて、それでは何故  $C_2N_2O$  の滲炭窒化能力が  $(CN)_2$  ガスに比して著しく大きいのであるか。この理由については著者らは次の如く考える。即ち、 $(CN)_2$  ガスの Fe に対する親和力は  $O_2$  のそれに比して著しく弱い。しかるに發生機  $(CN)_2$  ガスが  $O_2$  と結合して安定なる  $C_2N_2O$  なるガスになるとこのガス分子中の酸素により、このガス自体の Fe に対する親和力は  $(CN)_2$  ガスに比して著しく強くなる。換言するならば  $O_2$  と Fe 及び  $O_2$  と  $(CN)_2$  との親和力は極めて強いが、 $(CN)_2$  ガスと Fe との親和力は極めて弱い。従つて Fe と  $(CN)_2$  が直接に結合する力は極めて弱い。しかるに  $C_2N_2O$  の形をとると  $O_2$  が Fe と  $(CN)_2$  との媒介になつて両者の結合力を高めるのである。

また、第 4 表によつて計算した遊離酸素量を図示すれば第 5 図に示す如く、 $K_4Fe(CN)_6$  0.5gr/lr、添加の場合にはなお少量の遊離酸素が殘存するが、1gr/lr 以上では全く存在しない。しかしてこのことは実験結果とよく一致し 0.5gr/lr 添加の場合には試料表面に部分的に薄い酸化膜を生ずるが、1.0gr/lr 以上に於いては試料は完全な銀白色を呈し何等酸化されていない。また加熱による器内の圧力変化は熱天秤による加熱変化曲線とよく対応し器内に於ける反応を推定することができるのであるが、詳細は紙面の都合上省略する。

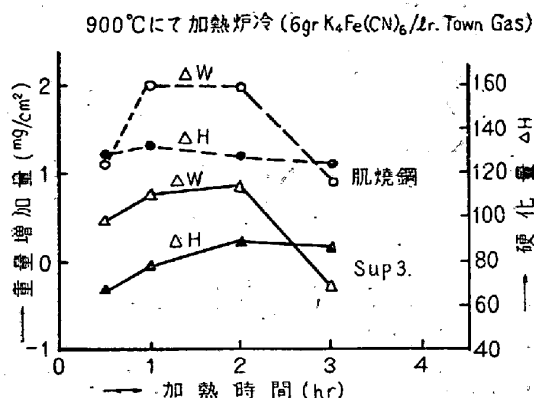
(3) 加熱時間と滲炭窒化量



第 6 圖 加熱時間と硬度變化との關係

加熱温度、黄血塩添加量一定の場合に於ける加熱時間と滲炭窒化量との關係について検討するため、黄血塩添加量 6gr/lr、加熱温度 900°C にて各種試料を加熱し、硬度変化、重量変化等により加熱時間の影響を追究した。

先ず加熱時間による硬度変化への影響を求めると、第 6 図に示す如く、各試料とも表面硬度は加熱時間の短い程高く、加熱時間が長くなるにつれて表面硬度は低くな



第7図 加熱時間と重量増加量, 硬化量との関係

るが, 硬化深さは加熱時間の長くなる程深くなる. またこれら試料について加熱時間による重量変化及び硬化量  $\Delta H$  を求めると第7図に示す如くである. これによれば各試料とも重量変化の上では 1/2 hr の加熱の場合重量増加量小さく, 1hr, 2hr に於て重量増加量は最も大となつた後, 3hr に至ると重量は急激に減少し, Sup 3 の如きは重量は減少している. しかるに硬化量  $\Delta H$  に於てはこれとやゝ趣を異にし, 加熱時間による影響は殆んどなく各試料とも硬化量はほぼ等しい値を示している.

以上述べた加熱時間と滲炭窒化量との関係により, 試料とガスとの間に於ける表面反応の問題を考へてみるに黄血塩の 600°~720°C に於ける第1次分解, 850°C に於ける第2次分解反応直後に於いて  $C_2N_2O$  成分の濃度は最も大であつて, 従つて最もガスの滲炭窒化能力が強くなる. 其の際に於ける試料とガスとの間のポテンシャルの差に相当する量の滲炭窒化が起るものと考えられる. 即ち, 第1次, 第2次分解反応によつて生じた  $C_2N_2O$  ガスが鋼の表面に於いて反応して Fe に於ける C-N-O の固溶相 (これについてなおその本性は検討を要する) を作り,  $C_2N_2O$  の濃度によつてこの固溶相の生成量は決定される. しかして時間の経過は, Fe に於ける C-N-O の固溶相の内部への拡散を進行せしめて硬化量を次第に深くする. しかるに一方鋼材の表面に接触するガス組成は  $C_2N_2O$  成分については次第にその濃度を減少すると共に滲炭窒化能力は減衰するから, 鋼材表面近くの最高硬度の値は初期に於ける如く大とはならないで, 次第に低下してゆくことになる. この場合鋼材内部の最高硬度を示す位置が鋼の表面より少しく内部に於いて現われるのは, こゝに推測する Fe に於ける C-N-O の固溶相が鋼材表面からガス相へ向つて拡散することも考えられ, このことは高炭素鋼の表面硬度の変化にも見受けられるが, その影響は小さいから, 加熱時間の長短によつ

て硬化量は余り変化しないとみられる. 大荷重下の部品として硬化層を広く且つ表面硬度を中程度にするには加熱時間を比較的長くするのが適當である. 一方, 表面硬度を出来るだけ高くするには短時間の加熱が適當であり, その場合には必然的に硬化深さは浅くなる.

かような滲炭窒化の機構は恐らく発生機状態のガスの作用とみるべきであるから, 硬化層の拡散による拡大後に於いて表面硬度の高くなることを期待するにはかようなガス中の二重処理が適當であろう.

#### IV. 結 言

都市ガスを従来の如くこれを変成炉によつて鋼に対し無酸化乃至は滲炭性に變成する作業を排して, 一層強力にして且つ簡單なる光輝焼鈍乃至表面硬化の方法を提案した. 而して, この場合の主要なガス成分は  $C_2N_2O$  であることを推測してこれが実験結果とよい一致をみることを見出した. 今迄報告して来た鋼材の脱炭層の復炭に關しても, こゝに提唱するガス雰囲気中の加熱が極めて強力である. 具体的なデータの一部を述べれば次の通りである.

(1) 都市ガスのみの雰囲気中で鋼を加熱する場合には, 各試料とも酸化脱炭を起して全く硬化しない. これに脱水した黄血塩を添加してゆくと 0.5gr/lr 迄は試料表面は部分的に酸化されるが, それ以上になると全く酸化されず試料表面は完全な銀白色乃至は金属光沢を呈し表面硬度は滲炭窒化により急激に増大する.

(2) 黄血塩の添加により試料の重量は増加し, 表面硬度, 硬化深さは急速に増大し, 黄血塩添加量の適量に於いて滲炭窒化量は最大となるが, 更に添加量を多くすると却つて滲炭窒化は進み難くなる. 即ち, 添加黄血塩の適量に於いて  $C_2N_2O$  の濃度が最大となり, それ以上添加量を多くすると  $C_2N_2O$  の濃度が減少するためである. 換言すれば, これは密閉器中に於ける都市ガス中の酸化成分の量が一定であるから, これによつて  $C_2N_2O$  の最高濃度を得るために必要な黄血塩の添加量が決定されるためである.

(3)  $(CN)_2$  ガスは  $C_2N_2O$  ガスに比して滲炭窒化能力は極めて弱いことがわかつた. それは  $(CN)_2$  ガスの Fe に対する親和力が  $C_2N_2O$  のそれに比して弱いためであろう. また, 黄血塩を含む固態滲炭剤に於いて酸化鋼が無酸化鋼に比して著しく硬化することも以上によつて説明できる.

(4) 黄血塩添加量, 加熱温度を一定にして加熱時間を変えた場合の硬化量は時間に關係なくほぼ一定であ

る。加熱時間が短い程表面硬度高く、硬化深さ浅く、硬度変化は急となるが、加熱時間を長くするにつれて硬度変化は緩やかとなる。特にこの傾向は高炭素鋼に於いて著しい。

従来から広く行われている都市ガスの変成方法は一般にその操作が煩雑乃至高価となる上、酸化鋼に対してはその滲炭力が著しく減殺される等の欠点があつた。しかるに本方法によれば従来の滲炭法の如何なるものよりも迅速にして且つ強力であるばかりでなく、従来困難とされていた酸化鋼の硬化も容易に行うことができるのであつて、鋼材の酸化度に応じて添加黄血塩の量を調節し、 $C_2N_2O$  の濃度を最高にもつてゆくようにすればよいのである。

本研究は文部省科学試験研究費の御援助を受けて行われたものであつて当局の御好意に対し厚く御礼申し上げます。(昭和 28 年 9 月寄稿)

#### 文 献

- 1) W. Hülsbruch: Arch. Eisenhüttenw., 17 (1943/44), 17

- 2) A. H. Dobus: Gas u. Elektrowärme. (1943) 8
- 3) H. Trutnowsky: Gas, 8 (1936), 99
- 4) G. Lempert & Pfeil: Gas u. Elektrowärme, (1943), 37
- 5) J. Eberwein: Stahl u. Eisen, 57 (1943), 945
- 6) D. S. Laidler & J. Taylor: I. Iron & Steel Inst. 165 (1900) Part I, 23
- 7) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952) No.8, 541
- 8) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952) No.9, 648
- 9) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 39 (1953), No.4, 402
- 10) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 39 (1953). No.4 404 第1圖 (1)
- 11) Gmelins Handbuch der anorganische Chemie: (1932), 59, Fe, 956
- 12) B. Wred: Z. Phys., 54 (1929), 70.
- 13) 岩瀬, 佐野: 金屬の研究, 7 (1930), 112
- 14) Marrison & Gill: Trans. Am. Soc. Metals, 27 (1939), 935

## 炭素管状抵抗爐による真空熔融酸素分析法熔融爐の改良

(昭和 27 年 10 月本會講演大會にて講演)

下 川 義 雄\*

### IMPROVEMENT OF MELTING APPARATUS FOR THE VACUUM FUSION OXYGEN ANALYSIS BY THE CARBON CYLINDRICAL FURNACE.

*Yoshio Shimokawa, Dr. Eng.*

#### Synopsis.

Instead of the usual induction or carbon spiral furnace, the carbon cylindrical furnace was used as the melting furnace in a vacuum-fusion oxygen analysis. This furnace had some strong points as compared with the other furnace; that is, easy manufacture of heating units, easy operation, high and easily controllable operating temperature and some other points. By this furnace the blank test, analysis of standard sample, the research of operating temperature and the comparison between the Herty method and the vacuum-fusion method. The mean CO value of blank test of this furnace were 0.066 cc/15 min. at 1900°C and 0.029 cc/15 min. at 1700°C and this value were seemed to be superior than the blank value of usual carbon spiral furnace. The extrusion of Al-killed samples at 1700°C was imperfect and the extrusion at about 1900°C was required.

The results of six standard samples were coincident within the value  $0.0071 \pm 0.0003\%$ .

\* 住友金屬工業 K.K. 和歌山製造所, 工博