

なるが、風冷以下のものは 900°C 附近から大きくなる。

最後に 9μ 以上の大粒の B 種は一般に冷却速度が速くなる程且つ加熱温度を高くする程増加する傾向を持つ。これ等の大粒の B 種は殆んど總てが凹部で、注意して見るとこれは Chromite と地鐵との間に間隙が出来、これが丸く大きくなつたものや、凹部の中に小さい Crack の存在するもの等が見られる。

IV. 結 言

本試験に依つて鋼の清淨度は熱處理の影響を受ける事を明らかにした。即ち焼入に依つて特に A 種の清淨度を悪くする事である。本報告は高炭素クロム鋼に就ての試験結果であつて、他の特殊鋼或は普通鋼に就ては引續き試験を行う豫定であるが、最後に一言し度き事は現在學振法で非金屬介在物を測定する際には焼入して表面硬化をなしてから測定する事になつてゐるが、本試験結果から、自硬性の強い様な材料の場合には焼入すると反つて清淨度を悪くする恐れがあるから、この様な材料の場合には焼入せずに検鏡する事を提案し、學振法に於ける検鏡方法を一部訂正する必要があると考える。大方の御検討をお願いする次第である。

(33) 新ガス成分 C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の利用に  
關する研究 (I)

都市ガスによる鋼の特殊加熱法

東京工業大學教授 工博 岡本正三  
同 工 〇白井直人

I. 緒 言

ガス滲炭法は固態滲炭法に比し種々の利點を有するにも拘わらず我が國に於いて殆んど利用されてゐないのは、ガス滲炭劑として都市ガスが過剰の酸化成分を含有してゐてそのままで滲炭を行うことができない爲である。これをガス滲炭劑として利用する爲には豫備處理により酸化成分を除去する特殊装置を必要とする。この有害酸化成分を除去するのに従來から種々の方法が試みられているが、それらは何れも高價乃至は煩雜な装置を必要とする上、かくして得られたガスの滲炭力は固態滲炭劑に比して劣り且つ又これら滲炭劑は酸化鋼に對してはその滲炭力は著しく弱められる等の缺點が擧げられる。

著者らは先に種々の脫炭試料を黃血鹽を含む固態滲炭

劑中で加熱復炭せしめた結果、一般に黃血鹽を含む固態滲炭劑は酸化鋼に對する滲炭力が著しく強力であること及びこの滲炭劑中に適量の酸化劑を添加して無酸化鋼を滲炭した場合この滲炭劑の滲炭力は著しく増大すること等がわかつた<sup>2)</sup>。以上の事實より著者らは都市ガスの利用に際して従來の方法がその酸化成分の除去を眼目とするのとは全く反對に、都市ガス中の酸化成分をそのまま利用することによつて却つてその滲炭力を高めんとする觀點に立つて本研究を進めたのである。即ち、都市ガス中の酸化成分を有害なものと考えず却つてこれを利用することによつて光輝鈍燒のガス雰囲気を簡単に作り或は滲炭窒化の能力を従來の方法による以上に高めんとするものである<sup>3)</sup>。

II. 試料及び實驗方法

試料としては第 1 表に示す如き組成をもつ肌燒鋼、共析鋼及び高速度鋼を使用した。實驗方法としては、脫水黃血鹽及び試料を別々のボートに載せて石英管の中に入れてこゝに都市ガスを導入し石英管中の空氣を完全に都市ガスに置換した後コックを閉ぢ、この密閉氣圈中で石英管を加熱して壓力計によりガス壓を測定した。使用せる都市ガスの組成は第 2 表に示す如くで日により組成の多

第 1 表 試料の化學組成

鋼 種	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)
肌燒鋼	0.14	0.16	0.42	0.013	0.015
S U P 3	0.87	0.27	0.36	0.030	0.010
高速度鋼 2 種	0.92	0.35	0.49	0.035	—

鋼 種	W(%)	Cr(%)	V(%)	Ni(%)
肌燒鋼	—	—	—	—
S U P 3	—	0.16	—	0.10
高速度鋼 2 種	15.85	4.88	0.52	—

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>
濃 度 (%)	2.2	3.40	23.45	38.2

ガ ス 成 分	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cm Hn
濃 度 (%)	22.10	8.30	2.0

少の變動はあるがその變化は問題とするに足らない。

先づ各試料を一定温度で一定時間加熱した場合に於ける黃血鹽の添加量と滲炭窒化量との關係を求め、次に黃

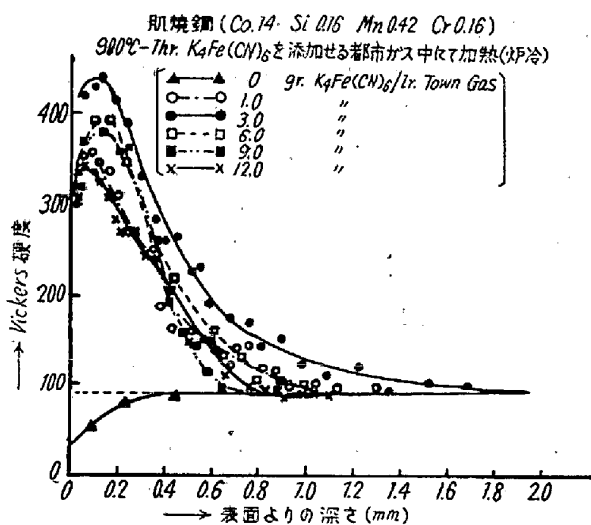
血鹽添加量、加熱温度一定の場合に於ける加熱時間と滲炭窒化量との關係について検討した。

### III. 實驗結果とその考察

(1) 黄血鹽添加量と滲炭窒化量: 約 150°C に長時間加熱して完全に結晶水を除去した黄血鹽粉末を都市ガス中に添加し、その密閉器中に於いて 900°C—1 時間加熱爐冷した場合の各試料の黄血鹽添加量と滲炭窒化量との關係を詳細に追究した。

(a) 黄血鹽添加量と重量變化: 黄血鹽無添加の場合は各試料とも酸化脱炭を起し重量變化は殆んどない。黄血鹽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と却つて重量は減少する。なほ、黄血鹽添加量 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屬光澤を呈する。

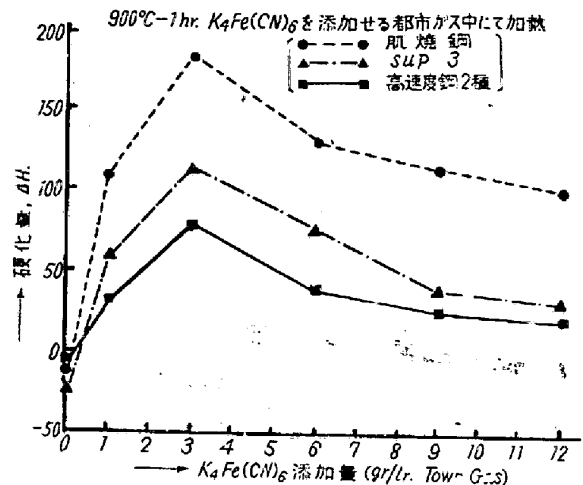
(b) 黄血鹽添加と硬度變化: 各試料の硬化層の硬度變化を第1圖に示す。これによれば各試料とも無添加の場合



第1圖—黄血鹽添加量と硬度變化との關係

合は酸化脱炭により表面硬度は著しく低下している。黄血鹽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。これ以上黄血鹽の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。

(c) 黄血鹽添加量と硬化量: 第1圖に示す硬度變化により硬化量即ち滲炭窒化量を求めると第2圖の如くなる。各試料とも黄血鹽無添加の場合には酸化脱炭を起し硬化量は負となるが、黄血鹽添加により硬化量は急激に増加し 3gr/lr. で硬化量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減少を示している。

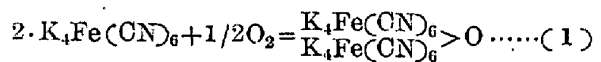


第2圖—黄血鹽添加量と硬化量との關係

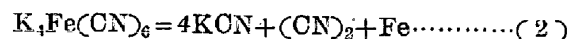
(2) 結果の考察。

都市ガス中に黄血鹽を添加すれば以上述べた如く 3gr/lr. で硬化量最大となり、即ち滲炭窒化が最もよく進み、更に黄血鹽添加量を多くすると却つて滲炭窒化は進み難くなる。何故にこの様なことが起るかについて以下考察してみる。

(a) 黄血鹽の酸化性ガス雰囲気中に於ける熱分解反應について: 黄血鹽の熱分解反應を推測するに、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。



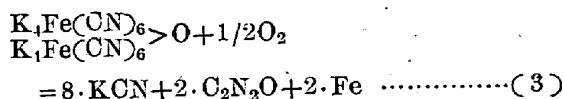
K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の 600°C~700°C に於ける分解反應は真空中では次の如く起るとされている。



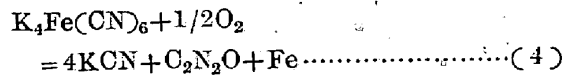
しかるに本研究の如く黄血鹽を酸化性ガス雰囲気中に加熱した場合には真空中とは異つた分解反應を起すことが豫想される。

發生機 の N<sub>2</sub> ガスに強力な還元作用のある如く發生機 の (CN)<sub>2</sub> ガスもまた酸素に對する親和力が大であると考へられる。従つて黄血鹽を酸化性都市ガス雰囲気中で加熱した場合、發生機 の (CN)<sub>2</sub> ガスはその酸化性ガスと直ちに結合すると、CN と O との結合様式には理論上種々考へられるが (CN)<sub>2</sub> ガス量が酸化性ガス量に對して當量或は過剰に存在する場合には、發生機 (CN)<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> との反應による生成ガスは出来る丈低級の酸化様式をとるからその生成ガスは C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の形をとると考へるのが妥當である。而してかゝる組成の新ガス成分を考へることは本研究の多數の實驗結果とよい一致をみるのである。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O ガス中で存在する KCN, Fe は酸化されない形のまゝ存在すると考へられる。従つて黄血

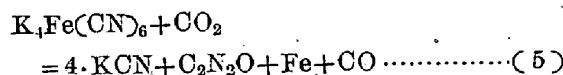
鹽は次の如き分解反應を起す。



結局 (1) と (3) より下式の如くなる。((1)+(3))



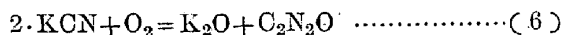
又 CO<sub>2</sub> がスに對しても同様に次の如く反應する。



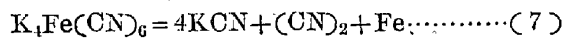
(4), (5) 兩式より判る如く、CO<sub>2</sub> の K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> に對する酸素の供給能力は O<sub>2</sub> の 1/2 である。故に簡單の爲に CO<sub>2</sub> 1 分子量は O<sub>2</sub> 1/2 分子量に當るものとして計算することにする。しかして使用せる都市ガスの組成は第 2 表に示す如くであるが、これによると酸化成分は O<sub>2</sub> 8.3%, CO<sub>2</sub> 2.2% であるから酸素量にして 8.3 + 2.2/2 = 9.4% と考えてよい。故に 1l 中の O<sub>2</sub> の量は 94cc である。この酸素に對して (4) 式を満足する爲の黃血鹽の必要量は

$$368gr \times \frac{94cc}{11 \cdot 200cc} = 3.08gr$$

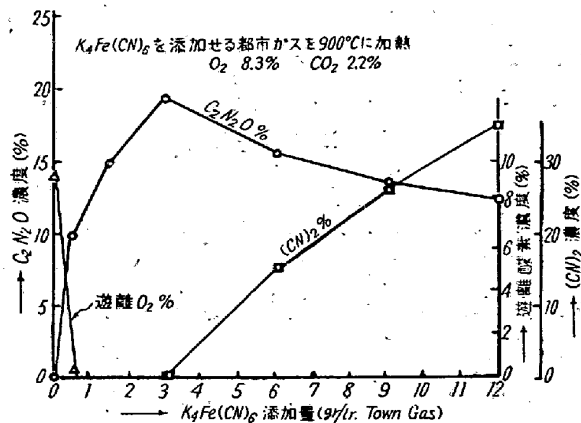
となる。即ち、都市ガス 1l につき K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 3.08gr を添加した時 (4) 式に従つて C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の發生量は最大となる。黃血鹽添加量がこれより少ない場合には過剰の酸素は直ちに KCN と結合しこれは 850°C 以上に於いては次の如く分解する。



又、3.08gr/lr よりも黃血鹽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> ガスを發生する。



(b) C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度と滲炭窒化量との關係: 以上の反應式より、黃血鹽添加量と黃血鹽を含む都市ガスの分解反應直後に於けるガス組成との關係についてみれば第 3 圖の如くなる。C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度は黃血鹽の添加により急激に増し 3gr/lr で最大となつた後、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 3 圖と第 2 圖とを比較すると兩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 の濃度の低い所では滲炭窒化は進み難い。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> ガスの濃度は 6gr/lr より急激に増加しているに拘はらず滲炭窒化量に何ら支配的影響を與へていない。これは (CN)<sub>2</sub> ガスの滲炭窒化能力が C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O のそれに



第 3 圖—黃血鹽添加量と C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, (CN)<sub>2</sub> 及び酸素濃度との關係

比して著しく弱いためである。

(3) 加熱時間と滲炭窒化量: (紙面の關係上省略する。)

#### IV. 結 言

都市ガスを従來の如くこれを變成爐によつて鋼に對して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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O であることを推測してこれが實驗結果とよい一致をみることを見出した。今迄報告して來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有力である。具體的 データの一部を述べれば次の通りである。

(1) 都市ガスのみの場合は各試料とも酸化脱炭を起し全く硬化しない。且つ試料表面は黒青色の酸化膜で被われる。これに黃血鹽を添加してゆくと 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屬光澤を呈する。又黃血鹽の添加により試料は滲炭窒化をうけ表面硬度は急激に増大する。

(2) 黃血鹽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黃血鹽添加量の適量に於いて滲炭窒化量は最大となるが、これ以上添加量を多くすると硬化量は却つて減少し滲炭窒化は進み難くなる。これは C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O なるガスによるものであることを知つた。即ち、添加黃血鹽の適量に於いて C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度が最大となり、それ以上黃血鹽の添加量を多くすると C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の濃度が減少するためである。即ちそ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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の最高濃度を得るために必要

な黄血鹽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  $C_2N_2O$  のそれに比して極めて弱いためであると思われる。又、黄血鹽を含む固態滲炭劑に於いて酸化鋼が無酸化鋼に比して著しくよく硬化することも以上によつて説明できる。

(4) 黄血鹽添加量、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略一定である。加熱時間が短い程表面硬度高く硬化深き淺く硬度變化は急となるが、加熱時間を長くするにつれて硬度變化は緩やかとなる。特にこの傾向は高炭素鋼に於いて著しい。

従來から廣く行われている都市ガスの變成方法は、一般にその操作が煩雜乃至高價となる上、かくして得られたガスの硬化能力は一般の固態滲炭劑よりもかなり劣り、且つ又これら滲炭劑は酸化鋼に對してはその滲炭力が著しく減殺される等の缺點があつた。しかるに本方法によれば従來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、従來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る。即ち、鋼材の酸化度に應じて添加黄血鹽の量を調節し、 $C_2N_2O$  の濃度を最高にもつてゆく様にすればよいのであるが、その詳細は後報に於いて述べることにする。

- 1) D. S. Laidler & J. Taylor: Journal of Iron & Steel Inst., 165 (1950) Part I, 23.
- 2) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 講演大要, 38 (1952) No. 10, 43.
- 3) 特許願 昭 27-9954.

### (34) パネ材料に関する研究 (V)

熊本大學工學部冶金學教室

	工博	○堀	田	秀	次
同	上	工	川	崎	獺
同	上	工	堀		一
同	上	學	生	宮	川
				嘉	人

#### I. 緒 言

著者等は高温用パネ材料の研究として種々の材料につき従來研究を行つたのであるがその結果ダイス鋼の優秀性が認められたので前回の第4報ではダイス鋼第3種相當品を試料として各種の熱處理を施し之を従來パネ材として一般に廣く利用されて居つた Si-Mn 鋼と比較のため、常温に於て顯微鏡組織硬度並に抗張力、伸等に就て

研究を行つた處、ダイス鋼の熱處理法として恒温熱浴處理法が従來の普通焼入焼戻法に比し秀れたことが確認され、他方 Si-Mn 鋼に於て一般に恒温熱浴處理法の有効ならざることが明かになつた。

今回は上記常温試験の結果が果して高温に於て如何程有効であり、又如何に變化を受けるものであるかを明かにするため數種の實驗を行つたので茲にその概要を報告する。

#### II. 實驗方法並に試料

實驗方法として的高温引張試験は、Olsen 式手動引張試験機を用い、ニクロム線巻小型電気爐を試験片中央部に支持し、所要の温度を得るよう工夫した。この爲抗張試験片は特殊の寸法を選び、試験機その他に高温部の影響を傳へざるようにした。

高温引張試験終了後該試料の顯微鏡組織並に硬度測定を行つたのであるが、硬度は前回同様ロックウエル試験機により C スケールの読みをとつて居る。

供試材料は前回と同様ダイス鋼第3種相當品を用い、その成分は概ね下記の如くである。

C 0.22; Si 0.14; Mn 0.52; Cr 1.82; W 8.97; V 0.65%

今回の實驗は前回と同様上記試料に普通焼入焼戻を施したものと、恒温熱浴處理を施したものを夫々 500°C の高温に於て比較試験したのであるが、各試料は總て 850°C で 1hr の爐中焼鈍を行つたものにつき所定の熱處理を施した。

熱處理の加熱には白金爐を用い、850°C に 30 分間豫熱後夫々所要温度迄急激に上昇し、3 分間保持後、普通焼入のものは直ちに油中に焼入れ、油冷後、他のニクロム線管状爐で各々 1 時間の焼戻を行い恒温熱浴處理のものは豫め所要温度に保持後 恒温熱浴 ( $KNO_3 + NaNO_2$ ) に焼入温度より投入し、1 時間該温度に保持後放冷した。

#### III. 實驗結果並に考察

前回の常温に於ける結果から見るに、ダイス鋼に於ける抗張力の變化は普通焼入焼戻の場合と恒温熱浴處理の場合とでは焼戻温度、熱浴處理温度による影響が夫々その傾向を逆にし、顯微鏡組織も恒温熱浴處理のもの所謂 Bainite 組織を呈するもの多く、靱性に富むことを示したものであるが、今回の高温引張試験の實施により之等の結果を一層明確ならしめんとした。

先づ普通焼入焼戻の場合であるが、この場合には常温試験で最も優秀な結果を示した焼入温度 1,100°C を選