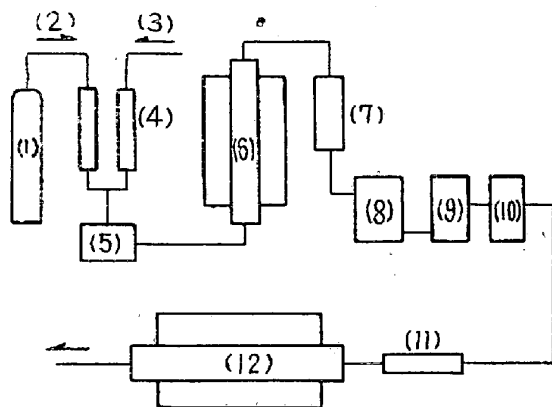


ガス都市ガス等を使用する場合には条件が変動するため常に一定成分の変成ガスを得ることが困難とされている。ここにプロパンガスを変成することにより、簡単且つ確実に上記の目的を達すべく種々の工業実験を行いたる結果ほぼその成果を得たのでここに発表する。

II. 実験装置及び方法

第1図の如き装置により、市販 45 kg ボンベ入りプロパンと大気とを一定の割合で混合し、114 HP フローアールによつて変成炉へ圧送し、発生せるガスを分析した。そのガスに必要な処理を施して、所要の滲炭ガスにする。変成炉のマツフルは 18³-8 ステンレス鋼板製のものをを用いた。変成ガスの実験条件はガス流量を 100 l/min, 50 l/min にし、変成炉の温度(850°C, 950°C, 1050°C)とプロパン:空気の混合比(1:5, 1:7)を変えて露点測定及びオルザットガス分析を行つた。



- | | |
|-------------|--------------------------|
| (1) プロパンボンベ | (7) 除塵装置 |
| (2) プロパン入口 | (8) 冷却器 |
| (3) 空気入口 | (9) 脱 CO ₂ 装置 |
| (4) 流量計 | (10) 吸湿器 |
| (5) フローアール | (11) 流量計 |
| (6) ガス変成爐 | (12) 滲炭爐 |

第 1 圖

III. 実験結果及び考察

(1) 混合比の影響

空気/プロパンの混合比の影響に就いては、比が大きくなるに従つてガス成分の H₂+C_mH_n は明らかに減少するが、CO と CO₂ は多少の増減をみるのみであまり変化しない。H₂O は混合比が小なる程少くなる。

(2) 変成温度の影響

変成温度に就いては、高温になるに従い、H₂ と CO が増加するが、CO₂ は殆んど影響しない。H₂O は高温になる程少くなるようである。

(3) ガス流量の影響

変成炉の大きさと流量即ち滞炉時間の影響は反応速度を左右する。

従つて混合比及び変成温度ガス流量がガス成分に重要な因子となり、適当なる操業条件に依り第1表の如き所定のガス成分を得ることが出来た。

第 1 表

CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	H ₂	N ₂
19	2	0	3	30	46%

操業条件: プロパン:空気混合比 1:7

変成炉温度 950°C

ガス流量 100 l/min

IV. 總 括

以上プロパンによる変成ガスの概略を述べたが、総括すれば本実験の変成炉では

(1) プロパン:空気混合比 1:7, 変成温度 950°C, ガス流量 100 l/min にて滲炭用標準成分ガスを得られる。

(2) ガス流量と変成炉の容量の関係は反応成分を左右する。

(3) プロパンを変成すれば常に変動がなく、一定な成分のガスを得ることが出来る。

(4) 尚滲炭実験に就いては後述する。

(55) 新ガス成分 C₂N₂O の利用に関する研究 (II)

(都市ガスのかわりに空気または O₂ を用いる場合。)

On the Utilization of the New Gaseous Constituent C₂N₂O [II] (Using Air or Oxygen Instead of Town Gas)

東京工業大學教授 工博 岡 本 正 三
同 工 〇 白 井 直 人

I. 緒 言

都市ガスに脱水黄血塩を添加すれば、ある添加適量に於いてそのガスの表面硬化能力は最大となるが、さらに添加量を多くすると却つてその表面硬化能力は減少する。これは発生材のシアンガスと都市ガス中の酸化成分との反応により生ずる C₂N₂O なるガス成分の濃度によるものであることは既報の通りであつて、ガスの濃度の最大となる所に於いて滲炭窒化能力もまた最大となるので

ある。故に C_2N_2O ガスの濃度を更に大にする程そのガスの表面硬化能力もまた大となることが予想されるのであるが、都市ガス中の酸化成分量は一定であるから、添加適量以上の黄血塩を加えても C_2N_2O ガスの濃度は大とはならず却つて減少する。従つて C_2N_2O ガスの濃度を更に大にして表面硬化能力を高めるには、都市ガスよりも更に酸化成分の多いガスを必要とする。しかして都市ガス中の酸化成分ガスは主として O_2 、 CO_2 よりなるが、 O_2 を含むガスについて先づ考えられるのは最も簡単に利用できる空気である。

以上の理由より、本研究は空気を用いて都市ガスの場合よりも更に強力な表面硬化能力を有するガス雰囲気簡単な方法により作り、迅速且つ経済的に鉄鋼の表面硬化を行ない、同時に光輝焼鈍をも行なはんとするものであるが、さらに O_2 単独ガスの利用により最も強力な表面硬化能力を有するガスを得ることができると予想されるときとも、黄血塩の O_2 に対する反応を更に明確ならしめることができると考えられるので O_2 ガス中に於ける鉄鋼の特殊加熱法についても論及したい。

II. 試料及び実験方法

試料及び実験装置は第 1 報と同じものを用いた。先づ各試料を空气中で高温 ($900^\circ C$) 及び低温 ($700^\circ C$) に於いて一定時間加熱した場合、及び O_2 中で一定温度、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 C_2N_2O ガスと $(CN)_2$ ガスとのリムド鋼、キルド鋼に対する表面硬化能力の相違について比較検討した。

III. 実験結果とその考察

(1) 黄血塩添加量と滲炭窒化量

完全に結晶水を除去した黄血塩粉末を空気に添加し、その密閉器中に於いて $900^\circ C-1hr.$ 及び $700^\circ C-1hr.$ 加熱炉冷した場合及び O_2 ガスの密閉器中に於いて $800^\circ C-1hr.$ 加熱炉冷した場合の黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係を詳細に追究した。

a) 空気中にて $900^\circ C-1hr.$ 加熱した場合。

鋼のオーステナイト領域の温度に於ける処理についてみると、各試料とも黄血塩の添加により滲炭窒化を受けるため次第に重量増加を示し、 6 gr/lr で重量増加量は最大となるが、これ以上添加量を多くすると却つて重量は急激に減少する。また表面硬度及び硬化深さも 6 gr/lr の添加で最大となるが、これ以上添加量を多くすると却つて両者とも著しく小さくなる。

b) 空気中にて $700^\circ C-1hr.$ 加熱した場合。

次に鋼のフェライト領域に於ける処理についてみるに、 $700^\circ C-1hr.$ 加熱炉冷した場合に於ける各試料の黄血塩添加量と重量増加量、硬度変化及び硬化深さとの関係を求めてみるに、 $900^\circ C-1hr.$ 加熱炉冷した場合と全く同様に、 6 gr/lr 添加した場合に於いて重量増加量、表面硬度及び硬化深さは最大となり、最もよく滲炭窒化が行われることを示している。

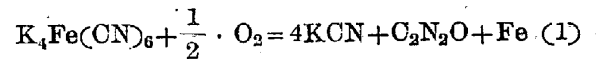
c) O_2 中にて $800^\circ C-1hr.$ 加熱した場合。

空気中に於ける加熱の場合と同様の傾向を示し、黄血塩の添加により急激に滲炭窒化量は増加し、 33 gr/lr 、 O_2 で滲炭窒化は最もよく進むが更に添加量を多くすると却つて滲炭窒化量は減少する。

(2) 結果の考察

脱水黄血塩を添加せる密閉器中にて加熱した場合の $K_4Fe(CN)_6$ の O_2 に対する反応は次の如くである。

$600^\circ\sim 720^\circ C$ の第一次分解に於いて O_2 と次の如く反応する。



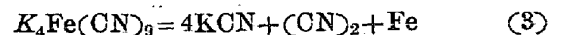
しかして空気の組成は容器で N_2 79%、 O_2 21% であるから空気 1 l 中の O_2 の量は 210 cc である。この O_2 に対し (1) 式を満足するための黄血塩の必要量は

$$368\text{ gr} \times \frac{210\text{ cc}}{11200\text{ cc}} = 6.9\text{ gr}$$

となる。即ち空気 1 l につき $K_4Fe(CN)_6$ 6.9 gr 添加した時 (1) 式に従つて C_2N_2O の発生量は最大となる。黄血塩添加量がこれより少い場合には過剰の O_2 は直ちに KCN と結合し、これは $850^\circ C$ 以上に於いては次の如く分解する。



また、6.9 gr より $K_4Fe(CN)_6$ の添加量が多い場合には過剰の $K_4Fe(CN)_6$ は次式に従つて分解を起し、 $(CN)_2$ ガスを発生する。



以上の反応式に基づいて、黄血塩添加量と C_2N_2O 及び $(CN)_2$ ガスの濃度との関係曲線を求めることができるが、この C_2N_2O ガスの濃度曲線と滲炭窒化量との関係をみると、高温、低温何れの処理に於いてもこのガスの濃度の最大の所で最も滲炭窒化が進み、濃度の低い所では滲炭窒化は進行していない。これは O_2 単独ガスをを用いた場合に於いても全く同様で、この場合 (1) 式を満足させる O_2 の必要量は

$$368 \text{ gr} \times \frac{1000\text{cc}}{11200\text{cc}} = 32.8 \text{ gr}$$

となりこのとき $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ ガスの濃度は最大となるが、実験の結果もよくこれと一致し、略この添加量に於いて滲炭窒化が最もよく進んでいる。

(9) $(\text{CN})_2$ ガス及び $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ ガスのリムド鋼、キルド鋼に対する表面硬化能力の相違について。

脱水黄血塩を置く気圏を窒素と空気とにしてみると、前者の場合は鋼の表面硬化が著しく小さいことが予想されるが、これを確認する実験をキルド鋼を用いて行つた。

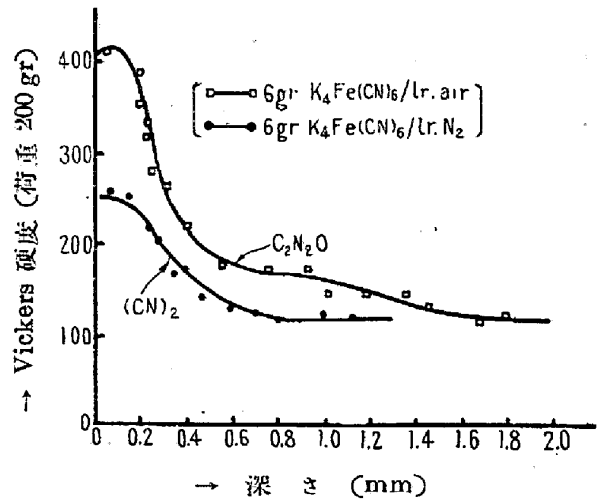
キルド鋼としては前記の肌焼鋼及び SuP3 を用いた。純 N_2 の密閉気圏中に $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 gr/lr を添加したものと、空気の密閉気圏中に $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 gr/lr 添加したものと各々にこれらの鋼を入れ、 900°C -1hr. 加熱炉冷した。その結果は第1図に示す如くで、予想された様に同一条件の処理にも拘わらず空気を用いた場合は表面硬度高く硬化深いに拘わらず、 N_2 気圏中のものは前者にくらべて硬化量が遙かに少ない。

次に試料中に含まれる酸素の多少がどのような影響をもつかを明らかにするために、純鉄の中、比較的酸素を多く含む Armco 鉄と酸素を全く含まない電解鉄とを用い、別に更に 0.04% のリムド鋼を用いて上記2種の気圏中で 900°C -1hr. 加熱炉冷した。その結果を第2図に示す。これより明らかな如く、全体的に言つて空気中の方が N_2 中よりもよく硬化しているが、個々についてみれば、空気中では電解鉄は Armco 鉄よりも著しく内部まで硬化しているのに反し、 N_2 中では電解鉄の硬化深さは Armco 鉄のそれよりかなり浅くなつている。

(4) 結果の考察

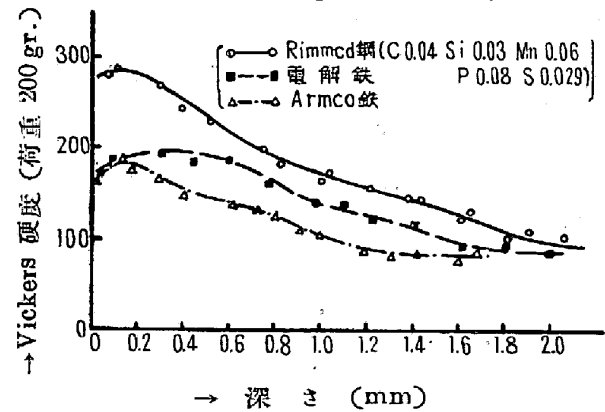
空気中に $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 gr/lr を添加して加熱した場合、発生する $(\text{CN})_2$ ガスは殆んど $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ の形で存在し、これを純 N_2 気圏中で加熱すれば $(\text{CN})_2$ の形で存在する。従つて第1図よりも明らかな如く、 $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ ガスは $(\text{CN})_2$ ガスに比し著しくキルド鋼に対する表面硬化能力が大なることがわかる。しかるに $(\text{CN})_2$ ガスはリムド鋼の如き含酸素鋼に作用するとき、その酸素と作用して $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ の如き形をとるため、キルド鋼に対する時よりもその表面硬化能力は強くなる。従つて $(\text{CN})_2$ ガス雰囲気中では電解鉄よりも Armco 鉄の方がよく硬化するのである。一方、 $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ ガス中ではリムド鋼中の酸素はそれだけ過剰に存在するものとなるので却つて滲炭窒化を妨害するのである。

肌焼鋼 (C 0.14, Si 0.16, Mn 0.42, Cr 0.16) 900°C -1hr. 加熱爐冷

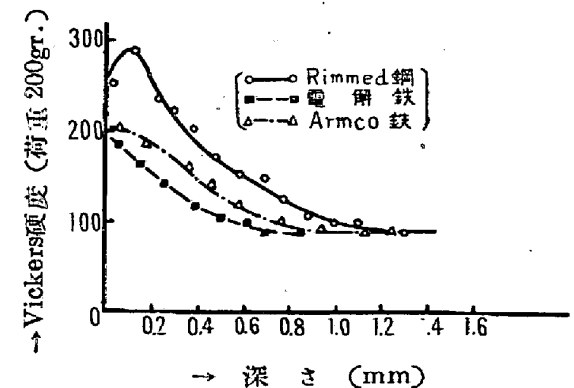


第1図 $(\text{CN})_2$ ガス及び $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ ガスの表面硬化能力の比較

900°C -1hr. 加熱爐冷 6 gr $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ /lr. air



900°C -1hr. 加熱爐冷



第2図 リム鋼及びキルド鋼の滲炭窒化に及ぼすガス成分の影響. 上圖 $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$; 下圖 $(\text{CN})_2$

IV. 結 言

空気中の酸素と発生材のシアンガスとを反応結合せしめることにより得た新ガス成分を用いて、最も経済的にして且つ強力な鉄鋼の迅速表面硬化法を提案した。この

場合の主成分ガスは C_2N_2O で、このガスはキルド鋼のみならずリムド鋼に対しても強力な表面硬化能力を有することを確めた。具体的データをのべれば次の如くである。

1) 空気の密閉気圏中に脱水黄血塩を添加してゆけばある適量の添加に於いてその加熱ガスの表面硬化能力は最大となる。これは C_2N_2O ガスの濃度によるもので、このガスの濃度が最大となるときに最も滲炭窒化がよく進むのである。

2) O_2 の密閉気圏中に脱水黄血塩を添加して加熱する場合、ある適量の添加に於いて C_2N_2O ガスの濃度は略 100% となり最も強力な表面硬化能力を有するガスを得ることができるが、この最も適当な添加量は理論式より求めたものと全く一致する。従つていかなる酸素濃度を有するガスに対してもこの理論式よりその添加の最適量を容易に求めることができ、これによつて表面硬化を最も有効に行なうことができるのである。

3) C_2N_2O ガスは $(CN)_2$ ガスに比して、キルド鋼に対する表面硬化能力が数倍も強力であることがわかつた。その理由はこのガス成分が $(CN)_2$ ガスに比し、鉄鋼に対する親和力が著しく大なるためである。

4) C_2N_2O ガスはまた $(CN)_2$ ガスよりも含酸素鋼に対する表面硬化力が著しく大である。しかし、 C_2N_2O ガス中ではキルド鋼の方が含酸素鋼よりも硬化され易い。また $(CN)_2$ ガス中ではキルド鋼よりも含酸素鋼の方が硬化され易い。

(56) 新ガス成分 C_2N_2O の利用に関する研究 (III)

(気圏として CO_2 を使用する場合)

On the Utilization of the New Gaseous Constituent C_2N_2O [III] (Using Carbon Dioxide Instead of Town Gas.)

東京工業大學 岡本研究室 工〇白井直人

I. 緒言

既報の如く、都市ガスに脱水黄血塩を添加するとき、その適量の添加でガスの表面硬化能力が最大となつて著しく滲炭窒化が進むのは、都市ガス中の酸化成分と発生材のシアンガスとが反応して生ずる C_2N_2O 成分の濃度がガス中で最大に達するためである。しかしてこの場合に都市ガス中の酸化成分は主として O_2 及び CO_2 である。先の研究に於いては、これら酸化成分ガスと発生材

シアンガスとの反応について一応理論的考察を試みたのであるが、これは種々の成分ガスの混合された状態のものを取扱つたのであるから実際の変化はかなり複雑であるかと推測される。そこで脱水黄血塩を分解せしめる酸化性の気圏を単純化して研究することの必要を認めしたが、そのうち O_2 中の場合については第 2 報で既に取扱つてある。

ここでは CO_2 単独ガス中に於ける黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係を求めることにより、 CO_2 中に於ける黄血塩の分解結合の諸反応に関する知見を述べることにする。

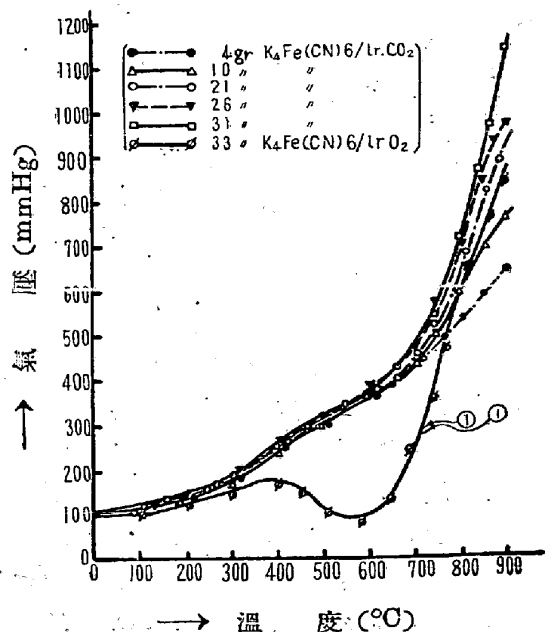
II. 試料及び実験方法

試料及び実験装置は第 1 報と同じものを用いた。 CO_2 ガスは水素発生装置を用いて $CaCO_3$ と稀塩酸とを反応せしめて得たものを用いた。先づ各試料を一定温度に於いて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について考察した。次に黄血塩添加量を一定にし一定時間加熱した場合の滲炭窒化量に及ぼす加熱温度の影響について検討した。

III. 実験結果とその考察

(1) 黄血塩添加量と滲炭窒化量

CO_2 密閉気圏中へ黄血塩を添加して加熱した場合、試料は滲炭窒化を受け 16gr/lr 附近に於いて表面硬度及び重量増加量は最大となりここで滲炭窒化は最もよく進む



第 1 圖 脱水黄血鹽添加量を變えた場合に於ける加熱温度と密閉器中の壓力との關係