

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。

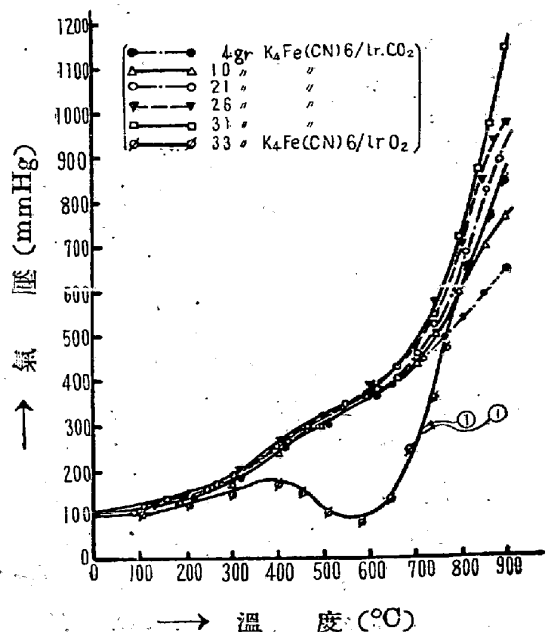
II. 試料及び実験方法

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



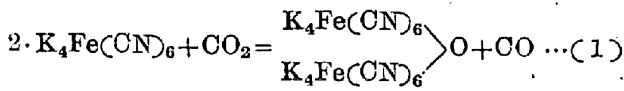
第 1 圖 脱水黄血鹽添加量を變えた場合に於ける加熱温度と密閉器中の壓力との關係

が、さらに添加量を多くすると却つて滲炭窒化は進み難くなる。黄血塩添加量を変えて加熱した場合の加熱温度と密閉器中の圧力との関係を第1図に示す。これより明らかな如く常温より 600°C 附近までは黄血塩の添加量に無関係に圧力変化は殆んど同じ曲線を示しているが、600°C 以上に於いては黄血塩添加量の多い程圧力は急激に増加している。

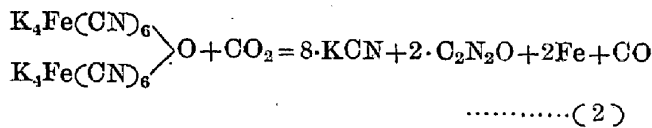
(2) 結果の考察

脱水黄血塩を添加した CO₂ を密閉器中で加熱した場合の K₄Fe(CN)₆ の CO₂ に対する反応は次の如くである。

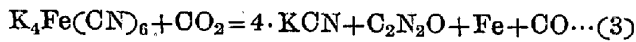
350°C~500°C に於いて黄血塩は次の如く酸化される。



これはさらに 600°C~720°C の第一次分解に於いて CO₂ と次の如く反応する。



(1)(2)式より結局次の如くなる。



しかして、CO₂ 1l に対し (3)式を満足するための黄血塩の必要量は

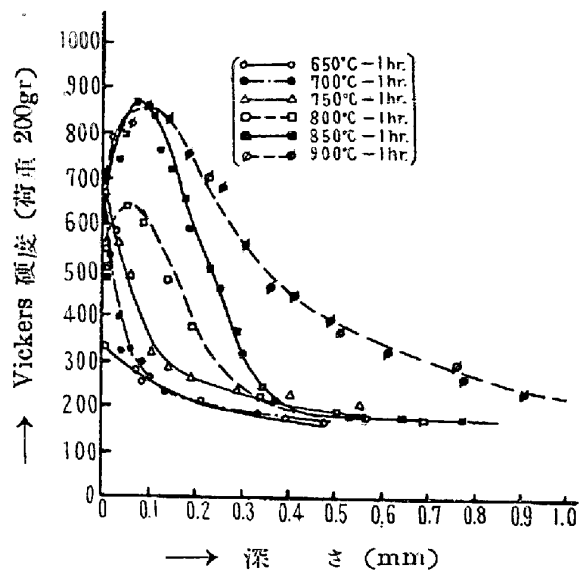
$$368gr \times \frac{1000}{22400} = 16.4gr$$

となる。

即ち、CO₂ 1l につき K₄Fe(CN)₆ 16.4gr 添加したとき (3) 式に従つて C₂N₂O の発生量は最大となり、C₂N₂O ガスの濃度もまた最大となるわけである。しかして実験の結果もこの理論値とよく一致して、16gr/lr 附近に於いて滲炭窒化が最もよく進む。次に 350°C~500°C に於ける CO₂ による黄血塩の酸化反応をみるに(1)式よりも明らかな如く、反応前後に於ける容積変化が全くない。従つて黄血塩添加量の多少に拘わらず黄血塩の分解の起る 600°C 附近までは圧力変化に殆んど差異がない。しかるに O₂ 気圏の場合は酸化反応により容積減少を伴うから第1図の曲線(1)にみる如く、著しい減圧となつて現われてくる。

(3) 加熱温度の影響

黄血塩添加量を 17gr/lr と一定にし加熱温度を 650°C より 900°C までの間を 50° 間隔にて 1hr. 各試料を加熱炉冷した。その結果によると一般に各試料とも加熱温度が低くなるほど表面硬度は高くなるが、重量増加量は



肌焼鋼 (C 0.14, Si 0.16, Mn 0.42, Cr 0.16)
17gr K₄Fe(CN)₆/lr. CO₂ 中で各温度に
1hr. 加熱後、その温度より油焼入

第2図 表面処理後油焼入れせる試料の硬度変化

一般に減少する傾向を示している。これら試料の硬化層の深さは深くなつていく。また、850°C、900°C の加熱では表面より少しく内部に入つた所で最高硬度を生ずるが、800°C 以下の加熱では表面硬度と最高硬度とが一致している。

以上は試料を表面処理後炉冷した場合であるがこの処理後に於いて各温度より油焼入れしたときの硬度変化を求めると第2図を得る。これより明らかな如く、700°C 以上に加熱した試料に於いて初めて熱処理効果が現われてくる。800°C 以上の処理試料に於いては表面よりやや入つた所に於いて最高硬度を生じ、熱処理により充分の焼入れ硬化層を得ることができるといった結果になつた。

(4) 結果の考察

一般に加熱温度を高くするほどガスの拡散速度は増大するから、滲炭窒化がよく行われ、重量増加量は大きくなり、硬化層の深さが深くなるのは当然のことと考えられる。しかるに加熱温度を高くするほど表面硬度は高くはならず却つて減少するのは何によるのであろうか。特に 800°C 以上の加熱に於いては表面より少しく内部に入つた所に於いて最高硬度を生じ、表面硬度はこれより低くなつていく。精密に検鏡した結果によれば、何れの試料に於いても表面層ほど炭素、窒素濃度が高く、主として炭素及び窒素よりなる白い化合物が多く認められ、炭素、窒素を固溶した素地は少なくなつていく。この白い化合物の多い表面部分は硬化能を殆んどもたないのに反し、炭素、窒素を固溶した素地は著しい硬化能をもっているの

である。即ち高温度に於いて処理した試料は滲炭窒化がよく進むため表面層は C, N の濃度高く多量の化合物の存在する層を生ずるが、硬化能を有する素地は少い。従つて硬質の化合物が多いとはいえ全体として表面硬度は大とはならない。しかるにやや内部に入つた位置では硬化能を有する地が多くなるため最高硬度を示すが、更にその内部に入ると C, N の濃度が落ちるため素地も充分な硬化能をもたず従つて硬度も低下するのである。

一方、低温度の加熱に於いては拡散が充分進行し難いため、表面に於いても C, N の濃度は余り高くなり、従つて表面層に於いて C, N の化合物を殆んど生ぜず、硬化能を有する地を生ずるため表面硬度が内部よりも高くなるのである。

IV. 結 言

本研究は CO₂ ガス雰囲気中に脱水黄血塩を添加して加熱することによりガスの表面硬化能力を数倍に強め、同時に CO₂ をも滲炭性の CO にせんとする簡単にして強力な表面処理方法を提案したものであるが、さらに黄血塩と CO₂ との高温度に於ける反応機構を明らかにせんとしたものである。研究の結果を総括すると次の如くである。

1) CO₂ の密閉器中に脱水黄血塩を添加して加熱すれば、その適量の添加に於いて滲炭窒化量は最大となる。しかして理論的考察の結果によれば、1l の CO₂ 中に 16.4gr の K₄Fe(CN)₆ が添加された場合に C₂N₂O の最大濃度を生ずる勘定になるが、実験結果もまたこの考察の真であることを確認させた。即ち、CO₂ と K₄Fe(CN)₆ の割合が前記の所で最大の硬化効果を示すのであつて、この硬化処理の気圏の加熱時の分解反応に関する考察が妥当であることも疑う余地がないことを知つた。

2) 滲炭窒化に及ぼす加熱温度の影響をみるに、一般に高温に於けるほど滲炭窒化はよく進むが表面硬度は却つて高温に於けるほど低くなる。しかして高温に於ける処理試料では最高硬度は表面よりやや内部に入つた所に於いて生じ、表面硬度はかなり低くなる。表面層に於いては著しく滲炭窒化の進むため主として C, N よりなる化合物を多く生じ、硬化能をもつ素地が少くなり、従つて表面硬度は低くなる。しかして少く内部に入つた所に於いては硬化能を有する素地の量が化合物の量は少いため全体として硬度は高くなるが、それより更に内部に入つた所では素地に固溶する C, N の濃度が低くなるため硬度もまた低くなる。

(57) 銑鐵破面の不均一性について

(On the Heterogeneity of Pig Iron Fractures)

富士製鐵釜石製鐵所 理博 青木猪三雄

工〇鳥取友治郎

I. 緒 言

鑄物用として用いられる高炉銑、木炭銑等の型銑破面に、時折暗灰色の光沢のない部分がみられ、この様な型銑を再溶解した際、破面の不均一現象が遺伝することがあるので、その発生原因、遺伝性等について考察した結果について報告する。

II. 不均一部分の組織

不均一な型銑破面は写真 1 に示すごとくで、暗灰色の部分が点在し他の粗なる部分に対して緻密なる組織といふ感じを与える。写真 2, 3 は粗部と暗灰色部との組織を示し粗なる部は片状黒鉛が発達し硬度は R_B 86~90 であるに較べて、暗灰色部は極めて微細な共晶黒鉛を示し硬度 R_B 88~93 で幾分硬い。

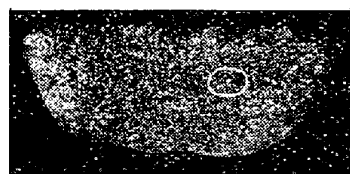


写真 1 型銑破面

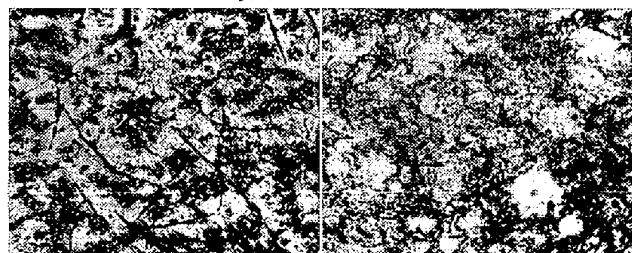


写真 2 粗なる部×130 写真 3 暗灰色部×130
(1/2 縮寫)

III. 發生状態並びに遺傳性について

破面の暗灰色部の分布状態は一般に高炉銑では写真 1 にも示した如く破面の中央部のみならず他の部分にも散らばつてゐる。一方木炭銑では第 1 図に示すごとく中央上部に集まつてゐることが多い。

次に第 I 表に示すごとく破面の不均一なものと均一な各種高炉銑、木炭銑、電気銑等について種々の条件下でクリプトル炉を用いて約 1kg 溶解し、2 図に示すごとく乾燥砂型並びに 23mmφ の金型に鑄造してその破面状態を観察した。