

7. 以上 9 束のサンプリングした全試料より推定すると抗張力は 43.54 と 40.60 との間に存在する

## (66) 滲炭剤の老化に就ての研究 (I)

(反応性低下に就て)

Study on the Deterioration of Carburizing Agents—I

(On Decrease of the Reactivity)

Taira Okamoto, et alius.

大阪大学教授 工博 多賀谷正義

大阪大学産業科学研究所 工〇岡本平

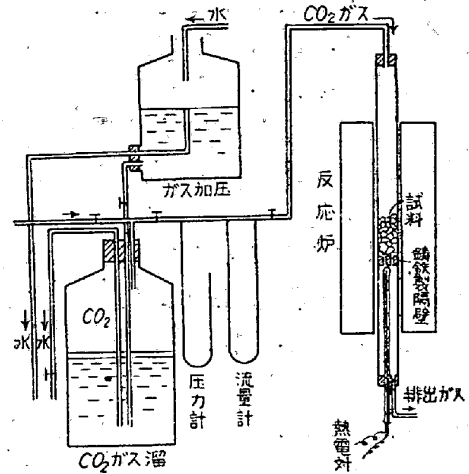
### I. 緒言

滲炭剤を繰り返し使用した場合、その滲炭能力は劣化するものと考えられ、その主因子の一つとして木炭の反応性低下によるものが多いが<sup>1)2)</sup>、実際には木炭の反応性低下に就いての十分な満足すべき研究は行われていない。滲炭剤の反応性は滲炭鋼表面に生成された  $\text{CO}_2$  を滲炭成分である  $\text{CO}$  にどれだけ早く、かつどれだけ多く変成するかにより決められるべきで、前者は反応速度論的な問題であり、後者は平衡論的な問題である。老化に際しての木炭反応性低下は反応速度論的にはよく検討されているが、平衡論的には何等の考慮も払われていない。単に一般的な問題として  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$  変成反応の準平衡値が促進剤によつて移動することが報告されているにすぎない<sup>3)3)</sup>、以上の様に滲炭剤の反応性低下の問題は未解決な所—特に木炭反応性低下—があり、これを解明するための一実験として、木炭が酸化燃焼することによつて  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$  変成反応に及ぼす影響をしらべ、更に促進剤添加の影響及び滲炭剤の密閉函中高温長時間加熱の影響をも併せて検討した。最後に  $\text{CO}_2$  の滲炭剤上流通速度の反応性への影響をしらべた。

### II. 実験方法及試料

供試木炭 (滲炭剤) は垂直の磁性管 (内径 2cm 長さ 77cm) 中に下部に目打ちせる鑄鉄製隔壁で支えるようにして 5g~18g までの種々の採量で充填する。この磁性管を炉で加熱する前に管内に  $\text{CO}_2$  ガスを満し、 $900^\circ\text{C}$  まで約 20min で加熱する。管へのガス導入は上部より行い、下部より排出する。温度測定は鑄鉄隔壁直下で熱電対をもつて行う。 $900^\circ\text{C}$  昇温後 10, 30, 50 及び 70min 後 3min 間  $\text{CO}_2$  を  $0.3\text{l}/\text{min}$  (標準状態) の速度にて管中を通し、排出ガスはガス分析用のガス捕集管を通る

ようにしてガス捕集の際の実験条件の変動を防ぐ。3min ガス流通後、排出ガス中  $\text{CO}_2$  を分析した。ガス流通時間を限定したものは試料消耗による実験誤差をさけるためである。



第 1 圖

供試木炭は硬炭としての樫炭と軟炭の一つとしての松炭をとつた。木炭粒は 5~7mm とした。これらの木炭をマッフル炉内で  $930^\circ\text{C}$  で急速に酸化燃焼した<sup>4)</sup>種々の酸化率のものを実験に供した。(2~3hr で 30~45% 酸化率のものとする。) これらの急速酸化燃焼木炭は繰り返し使用によつてえられる緩徐酸化燃焼木炭と幾分かの違いはあるだろうが、電気抵抗値、酸化度の測定結果及び組織観察により大差なきことが認められた。更に供試滲炭剤として上記木炭に促進剤  $\text{BaCO}_3$  10%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5% を添加した種々の酸化率のものを実験に供した。またこの滲炭剤を高温で長時間密閉函中で加熱保持したのもについてもその反応性をしらべた。

### III. 実験結果及考察

#### (1) 木炭粒度の影響

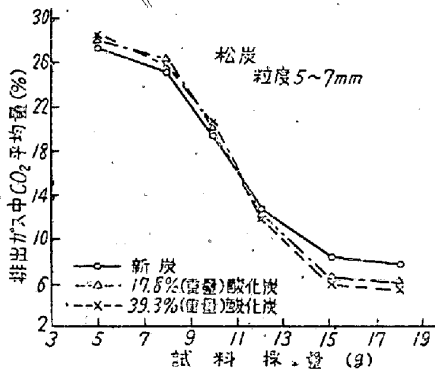
小さい試料採量の場合には、一般に木炭粒の細いものは最初よく急激に悪化するに反し、粗いものは最初悪く徐々に悪化する。ある時間後には同じ程度の反応性を持つ。大なる試料採量の場合には、粒度による明らかな差異現われず、その影響は判然としない。結局、木炭粒度の影響は反応表面積の減少に関係してきて、全般的にみると木炭粒度の差異は現われない。

#### (2) 木炭の酸化による反応性変化

木炭の酸化燃焼率と反応性の関係をしらべた結果、明らかに試料採量の変化によつてその傾向が異なる事が判つた。採量の小なる場合 (5g) は松炭と樫炭によつても相違するが、反応性は木炭酸化によつて低下する傾向を

示す。然しこのように断定することは危険である。すなわち松炭は 20% 酸化によつて次第に反応性が低下するに反し、樫炭は 20% 酸化まで悪くなるが、後 30% 酸化まではよくなり、以後酸化が進むにつれ激しく悪化する。このように酸化によつて一旦よくなつてから悪化するまうな状態に対し一概に酸化によつて反応性が低下するとは言切れない。然し、40~50% 酸化木炭に対しては反応性が低下すると言える。以上は木炭灰分も共存している場合であるが、灰分を除去すると却つて反応性は幾らか悪くなる。

次に採量の異なる場合 (15g) は木炭酸化によつて明らかに反応性の増大が認められた。この場合は CO<sub>2</sub> ガスは木炭と充分に反応し殆んど準平衡値に達している筈である。従つて木炭酸化によつて示される反応性の増大は CO<sub>2</sub>→CO 反応の準平衡値の変動を暗示する。第 2 図



第 2 圖

は木炭採量に対して反応性の変化状態が各酸化率によつて如何に変わるかを示す。木炭酸化による反応性の傾向が採量によつて異なることは重要であつて、木炭酸化によつて木炭化学成分が変化し、かかる結果を招来するものと考察される。そして第 2 図よりも判る如く木炭酸化によつて反応性に变化を示さない採量重量は約 12g である。第 2 図は松炭の結果であるが、樫炭では採量の小さい場合には反応性が松炭よりよく、採量が大となつて悪くなる結果を示した。(17.8% 酸化炭では揮発分の影響はない。)

以上は木炭反応性低下が必ずしも起るものでないことを示した結果であり、滲炭剤の老化が木炭反応性低下により必ず起るとは限らないことを示す。

(3) 促進剤の反応性に及ぼす影響

促進剤は全體的に反応性を高めた。すなわち採量の異なる場合も、大なる場合も反応性を増大した。一般に促進剤は採量の小さい場合には新炭を除き、加熱初期にはその効果を示さないが、加熱進行と共に効果を示した。然るに新剤では初期の方が大なる効果を示した。従つて

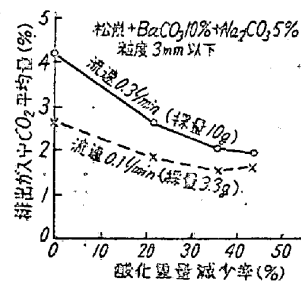
短時間の加熱で得られた反応性から促進剤は新剤の方に大きい効果を示すことになるが、長時間加熱では促進剤の効果は酸化の有無に余り関係ないようである。

(4) 滲炭剤の高温長時間加熱による影響

上記滲炭剤を炉内温度 900°C の密閉函中にて長時間加熱 (100hr まで) せる場合の反応性の変化は、結局その滲炭剤の酸化によつてもたらされる変化しか認められずこの場合は促進剤の促進能低下は示されなかつた。

(5) ガス流速と反応性

以上の結果は CO<sub>2</sub> ガス流速 0.3l/min で実験した場合であるが、若しガス流速が異つた場合、CO<sub>2</sub> ガスと試料との同一接触時間で同一反応量が得られるかどうかをしらべた。この結果ガス流速によつて反応が変わることが判つた。第 3 図はこの結果を示す。一方の流速は 0.3 l/min であるに対し、他方は 0.1 l/min とした。この様な流速変化に対し、同一採量を行わず、一方 10g に対し、他方はその 1/3 をとつた。第 3 図より準平衡値はガス流速によつて変わるのではないかと考えられる。



第 3 圖

IV. 結 言

CO<sub>2</sub>→CO 変成反応に及ぼす木炭 (滲炭剤) の酸化燃焼の影響をしらべ、いわゆる、木炭反応性低下に就いて検討した。以下にこの結果を総括する。

(1) 木炭粒度によつて反応性に大きな差異はみられなかつたが、細いものは最初よく急激に悪化するに反し粗いものは最初悪く徐々に悪化した。

(2) 木炭酸化によつて反応性は変わるが、試料採量によつてその変化傾向が変わり、小なる採量の場合は木炭酸化によつて反応性低下の傾向をとり、大なる採量の場合は反応性は増大する傾向をとる。

(3) 木炭酸化によつて準平衡値が移動するのではないかと考えられる。

(4) 松炭は樫炭より採量小なる場合に反応性は劣るが、採量大となると良くなる。

(5) 促進剤は木炭の酸化、未酸化の別なく反応性を

高める。木炭灰分も反応促進性を示す。

(6) 促進剤も準平衡値を移動せしめるように考えられる。

(7) 滲炭剤の密閉函中での高温長時間加熱によつて促進能低下はみられなかつた。

(8) CO<sub>2</sub> ガスと滲炭剤の反応で CO<sub>2</sub> ガス流速の小なる程、反応性はよかつた。ガス流速も準平衡値に影響するようである。

文 献

- 1) 藤 英章: 日本金属学会誌, 13 (1949), 9, 23
- 2) A. Hultgren: J. Iron and Steel Inst. 169 (1951), 245
- 3) T. B. Austin and M. T. Day: Trans A.S.M. 30 (1942), 20
- 4) 内形寸法 150mm 巾及び高さは使用するマッフル炉より 15mm 小なる直方体状の容器に容器底面積に対して 2/3 g/cm<sup>2</sup> の試料を採量し、容器中に試料を均等に撒布し、マッフル炉の中央に容器を入れて 930°C に種々の時間放置し試料を酸化燃焼させた。

(67) 滲炭剤の老化に就ての研究 (II)

(滲炭試験による滲炭剤老化度決定)

Study on the Deterioration of Carburizing Agents (II)

(Determination of the Degree of Deterioration of Carburizing Agents by Carburizing Tests)

Taira Okamoto, Lecturer, et alius.

大阪大学教授 工博 多賀谷 正義

大阪大学産業科学研究所 工〇岡 本 平

I. 緒 言

前報にて滲炭剤の老化の一主要因子である木炭反応性低下は必ずしも起るのでない事を示した。今まで滲炭剤性能は実験室での滲炭試験によつて決められて来たが、このような試験によつて滲炭剤老化度を測定する場合、木炭酸化率と反応性が複雑な様相を示す点より大きな問題を提出している事に気付く。以下の実験はこの問題解決のためのものである。

II. 実験方法及び試料

(1) 滲炭方法

滲炭函(軟鋼内径 45mm 深さ 90mm)に一杯になるように供試滲炭剤を採量し、この函内中央部に滲炭鋼(SH50 8mmφ×30mm)を入れて鑄鉄製の蓋にて密閉する。密閉度合をかえる意味で二種の蓋を使用した。一方には函内測温用熱電対保護管を通すことの出来る孔を設けたもので、他方はこの様な孔を設けないものである。この両者を同時に炉中に入れ 930°C, 3hr で滲炭を行う。滲炭用炉は管型抵抗式電気炉を使用し、函内ガス流の大きさをかえる意味で、炉を立てることによつて滲炭函を立てた場合と、炉をねかして滲炭函を横にした場合とで滲炭し、更に函中試料のおき方を変え、函の縦の方向と、垂直方向の両方においた場合について行つた。

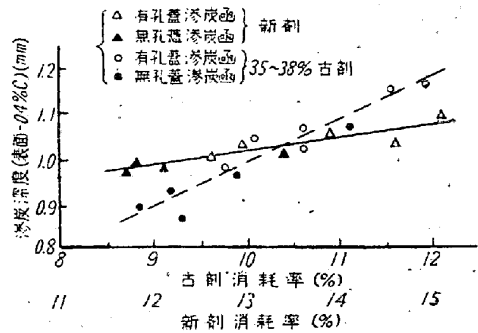
(2) 滲炭剤

供試滲炭剤として市販のものを使つた。老化度測定のために、この新剤と、930°C で 3hr マッフル炉中で加熱燃焼して 35~38% 酸化重量減少せるものを使つた。

III. 実験結果及び考察

(1) 横型滲炭函の場合

滲炭鋼を縦方向においた場合の滲炭剤消耗率と滲炭深度(表面—0.4%C)の関係を第1図に示す。消耗率とは



第 1 圖

滲炭前後における滲炭剤重量減少率を示す。消耗率にこのような変動を来すのは函内への滲炭剤のつめ方、温度の変動などによる滲炭操作の差異及び密閉度合の僅かの差異などによつてもたらされるものと思われ、消耗率の大きいことは函内反応の進行を示し、函内ガス流の大きさに關聯するとみてよい。新剤の場合は揮発分を含むため古剤より大きな消耗率を示すが、消耗率のバラツキは新剤の 11.5~15% に対し古剤の 8~12% である。これより密閉が悪い時程、滲炭剤の滲炭力は高く現われ、良いほど低く現われる。この影響は新剤より古剤の方が著しく、密閉度の極僅かな差異が滲炭力に現われて、ある場合には新剤より古剤がよくなることを意味する。老化度測定の大きな問題が含まれてくる。試料を函に垂直方向においても、その結果は先のものと同じ変らない。