

軽油による鋼のガス滲炭について*

足立 彰**・村上 幸夫**

ON THE APPLICATION OF PETROL FOR GAS CARBURIZING

Akira Adachi and Yukio Murakami

Synopsis:

In Japan generally, they can use carrier gases for gas-carburizing obtained by converting mixture with air and town gas, charcoal gas or propan etc. The authors studied another source for such carrier gas. Good carrier gases were obtained by converting endothermically with a nickel catalyser, such a gas sources cracked light oil gas or carburated gasoline gas, suitably mixing with air. Using these carrier gases adding some hydrocarbon, the experimental results on gas carburizing were very successful.

From these experiments the authors concluded as follows.:

As the carrier gas for carburizing, the authors could produce suitable gas mixtures of cracked light-oil gas and air mixture converting between 900~980°C. As the best example, in which converting temperature was 900°C. and air to cracked gas ratio is 4, then the converted gas composition is 40% H₂, 20.5% CO, 0.0% CO₂, 0.5% CH₄ and dew point -7°C.

Moreover, we could produce proper carrier gas, using carburated gasoline converted gas, as shown in Table 1.

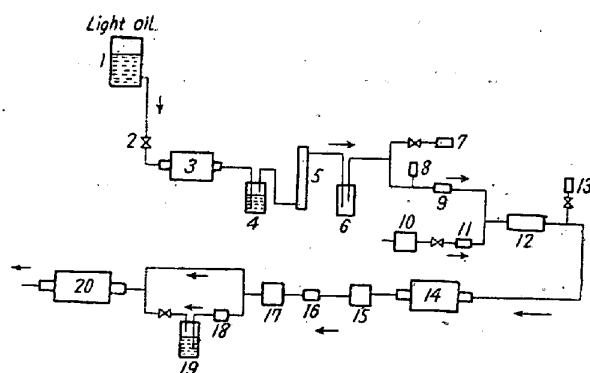
Carburizing power or carbon pressure, could be regulated by adjusting dew point and adding some hydrocarbon.

I. 緒 言

我が国において工業上、経済的にガス滲炭を行うには都市ガス、木炭ガス、プロパン等に空気を混合し、吸熱式(900~1000°C)で変成して搬送ガスを作っている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。これら資源の入手難な地方においても比較的安価で取扱い易い軽油及びガソリン等を熱分解して作ったガスに適量の空気を混合し、吸熱式に820°C、900°C、980°Cで変成した搬送ガスを用いてガス滲炭の実験を行い、その滲炭性及び経済性を検討し工業化を計つた。

II. 実験装置及び方法

軽油による鋼のガス滲炭実験は Fig. 1 に示すような装置で行つた。先ず軽油(市販1号軽油)を700°Cに加熱した油分解炉(37φ×800 鋼管、有効加熱長さ250)内に毎分0.3~1.6cc滴下する。発生した軽油分解ガスは水洗壺及びタール除去壺(鋸屑を充填したもの)を通してタール分を除去する。洗滌したガスに対し送風機で以て空気を2~6倍の割合に混合し、変成炉(35φ×1000 磁製管有効加熱長を300)に毎分500cc送り変成した、変成ガスは水冷後直ちにオルザットガス分析器及び露点



- | | |
|--------------------|------------------------|
| 1 oil tank | 11 flow meter |
| 2 oil dropping | 12 mixer |
| 3 cracking furnace | 13 lighting torch |
| 4 water | 14 conversion furnace |
| 5 filter | 15 water cooling |
| 6 gas tank | 16 flow meter |
| 7 lighting torch | 17 dehydration |
| 8 pressure gauge | 18 flow meter |
| 9 flow meter | 19 benzene |
| 10 blower | 20 carburizing furnace |
| ▷◁ adjusting cock | |

Fig. 1. Experimental apparatus for light oil

計によつてガス組成と露点を測定した。変成ガス中の水分は必要に応じてシリカゲルにより調節した。この変成ガスを搬送ガスとして滲炭炉に(35φ×800 磁製管)送り鋼の滲炭を行つた。搬送ガスへの炭化水素の添加は Fig. 1 に示す如く搬送ガスの一部をベンゾール液中に通してベンゾール蒸気を保持せしめるようにした。実験試料には SH 50 肌焼鋼 (C 0.13%, Si 0.25%, Mn

* 本会(昭和29年10月17日)秋季講演会に発表

** 大阪大学工学部

0.56%, Cr 0.03%, Ni 0.05%, P 0.024%, S 0.013%, Cu 0.20%), 大きさ 10φ×10mm を用いた。そして滲炭後の試料表面炭素量, 滲炭深さ, 重量増加, 表面状態等について検討した。なお油分解炉内には銅触媒, 変成炉内には耐火煉瓦に硝酸ニッケルを吸収せしめ空気中で灼熱して作った Ni 触媒を用いた。

またガソリンを用いた場合は Fig. 2 に示すような方法で変成ガスを作った。即ち送風機で空気を 300cc/mn

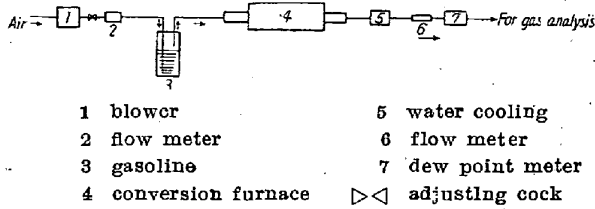


Fig. 2. Experimental apparatus for gasoline

ガソリン中を通しガソリン蒸気を含むした空気を変成炉に送った。変成されたガスはオルザットガス分析器及び露点計でガス組成及び露点を測定した。変成炉には軽油の場合と同様に Ni 触媒を用いた。

III. 実験結果及び考察

1 変成ガス組成

(イ) 軽油分解ガス

37φ×800 の鋼管内に銅触媒を用い, 加熱温度 700°C で軽油の熱分解を行った時の軽油滴下量とガス流量の関係は Fig. 3 に示す。滴下量の増加と共にガス発生量は直線的に増加する。滴下量 0.74cc/mn で約 250cc/mn の分解ガスを得る事が出来る, また Fig. 4 に示すように分解温度が

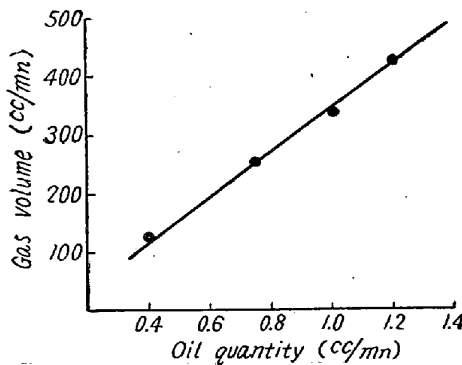


Fig. 3. Cracking temp 700°C cu catalyser

ス量も増加するが, 800°C 以上になれば管内は炭化物のため閉塞する。800°C 以下なれば残余の炭化物はタール状となつて分解炉出口より連続的に除去する事が出来る。分解ガス成分は大體プロピレン, エチレン, 水素, メタンである。

(ロ) 変成ガスの組成 (軽油の場合)

軽油分解ガスに対して空気を 2~6 倍の割合に混合し 500cc/mn の速度で 820°C, 900°C, 980°C の Ni 触媒

を充填した変成炉に送った。その変成ガスの組成は Fig. 5 に示すようである。

変成温度の上昇と共に CH₄, CO₂, H₂O は減少し, H₂, CO は増加を示す。また空気添加量の

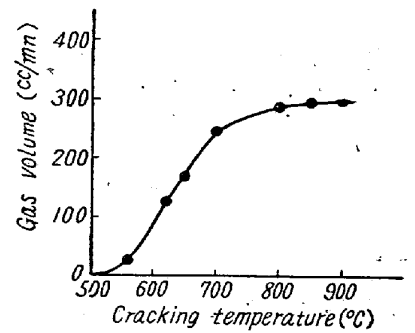


Fig. 4. Oil quantity 0.74cc/mn Cu catalyser

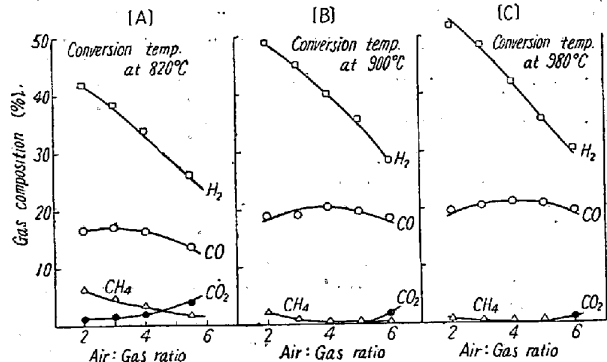


Fig. 5. The relation between the composition of converted gas and the ratio of cracking gas and air.

増加に従つて CH₄, H₂ は減少し, CO₂, H₂O は増加する。CO はガス空気混合比 1:4 附近より減少を示す。すなわち高温になる程容易に好条件の変成ガスを得る事が出来る。ガス空気混合比 1:3 以下では変成炉内に煤が析出し, 変成ガスの組成は時間と共に少しかだけ変動する。これは析出した煤が触媒表面を覆い, Ni 触媒の作用を低下せしめるからである。触媒作用が不完全になった場合はガス成分の CH₄, CO₂, H₂O が漸次増加をたどる。これはプロパン, 天然ガスなどの場合も同様に報告されている⁶⁾。特に露点がすみやかに変化し 20°C 以上となるので容易に察知する事が出来る。この場合には変成炉に過剰の空気を送り析出した煤を燃焼せしめれば再び Ni 触媒は完全な作用をする。また変成ガス組成は軽油分解温度及び滴下量, 変成炉流量, 空気の湿度変化によつても影響されることは明らかである。変成温度 900°C, ガス空気混合比 1:4, ガス流量 500cc/mn の条件において H₂ 40.5%, CO 20.8%, CH₄ 0.7%, CO₂ 0%, H₂O 0.33% (露点 -7°C)⁷⁾ の組成の標準搬送ガスを得ることが出来る。

(ハ) 変成ガスの組成 (ガソリンの場合)

市販ガソリンを Fig. 2 の如き方法で 820°C, 920°C, 980°C の各温度で変成した結果は Table. 1 に示すもの

Table 1 Room temperature 30°C

Conversion temperature °C	CO ₂ %	O ₂ %	CO %	CH ₄ %	H ₂ %	Dew point (°C)	Air velocity cc/mn	Gas velocity cc/mn	Gasoline consumption cc/h
820	1.6	0.2	19.6	—	24.4	+18	300	570	9.1
920	0.1	0	22.0	1.3	33.6	-7	300	570	9.0
980	0	0	23.6	0.8	38.5	-11	300	550	9.0

である。温度の上昇と共に CO₂, H₂O は減少し, CO, H₂ は増加する。空気量 300/mn でもつて約 570cc/mn の変成ガスが出る。

この時のガソリン消費量は 9cc/h である。装置は簡単であるが長時間の操作に対して変成炉に煤が析出しその結果ガス組成が変動する。これは使用せるガソリンの C/H 比に大いに関係する⁹⁾ことである。

2. 空気添加量と滲炭性

変成温度 900°C による上述の変成ガスを使用し, 滲炭温度 920°C ガス流量 500cc/mn, ベンゼンバイパス流量 100cc/mn, 滲炭時間 1h で処理して重量増加を測定した。Fig. 6はその結果である。横軸に軽油分解ガスに対する空気の割合, 縦軸に単位面積当りの重量増加を mg で表わして滲炭量としたものである。これによれば

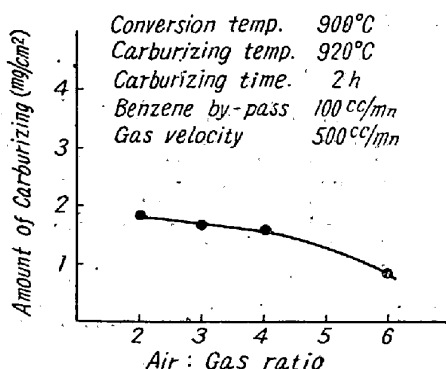


Fig. 6. The relation between the ratio of cracking gas and air and amount of carburizing.

空気量が増加すれば滲炭量は減少する, また表面炭素濃度も空気の増加に従い低下していた。混合比 1:5 附近より急激に低下する。これは Fig. 5 からわかるように空気の増加に従って H₂O, CO₂ が増加し, H₂, CO が減少するからである⁹⁾。

3. ベンゼン添加の影響

搬送ガスに滲炭能力を増すために若干量の炭化水素を添加するが, 本実験においては工業的見地より¹⁰⁾ベンゼンを添加炭化水素として使用した。添加方法は搬送ガスの一部をベンゼンバイパス中を通じベンゼン蒸気を保持せしめ滲炭炉に送った。ベンゼン消費量とバイパス流量

の関係は Fig. 7 のようである。ベンゼン量はバイパス流

量が増すに従って直線的に増加する。変成温度 900°C, 混合比 1:4 の変成ガスを用いて 920°C,

2h の滲炭処理に対するベンゼン量と滲炭深さの関係を Fig. 8 (A)

(B) に示す。

流量増加と共に滲炭量及び滲炭深さは増すが, バイパス流量 300cc/mn 以上になればあまり増加しない。この附近より滲炭炉内及び試料表面に多量の煤が析出する。表面炭素濃度はバイパス流量 300cc/mn 以上になれば大体処理温度でのオーステナイトの炭素飽和値に近い値を示す。

以上の結果によりベンゼンバイパス流量を 300cc/mn 以

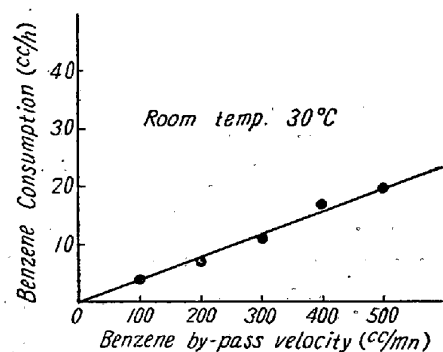


Fig. 7. Benzene consumption.

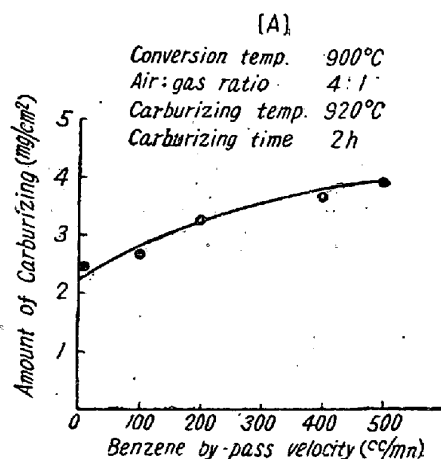


Fig. 8. The relation between the amount of benzene added and amount of carburizing [A] and depth of carburizing [B].

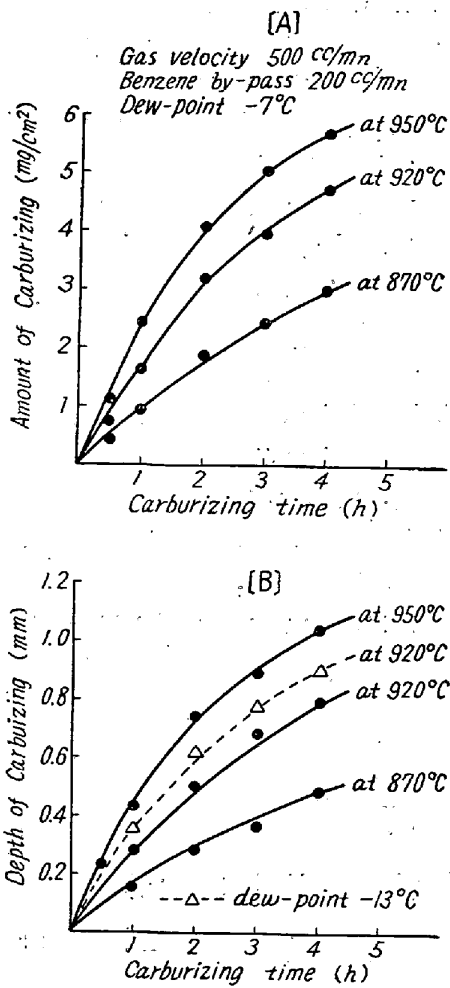


Fig. 9. The relation between the treating times and the amount of carburizing [A] and the depth of carburizing. [B]

上(全流量3/5以上)にする事は滲炭処理上不都合なことを生ずる。

4. 滲炭温度, 滲炭時間と滲炭量の関係

変成温度 900°C, 混合比 1:4, ガス流量 500cc/mn ベンゼンバイパス流量 200cc/mn, 滲炭温度 870°C, 920°C, 950°C の各温度で滲炭を行い, 滲炭量と滲炭深さに対する処理時間の関係を表わしたのが Fig. 9 [A] [B] である。

各温度における滲炭量と滲炭深さは共に時間に対し抛物線的に増加している。搬送ガスの露点を下げると(シリカゲルによつて水分を吸着)滲炭量, 滲炭深さ, 表面炭素濃度は共に総体的に増加することがわかる。また各処理を行つた試料表面は大部分が光輝状態であつた。やや着色せるものは滲炭後冷却過程において炉出口附近にて外気の影響を受けたものと思われる。各々の滲炭温度における表面状態と表面炭素濃度は Table 2 に示す如くである。Fig. 9 より軽油ガスの滲炭力はプロパン, 都市ガスを用いたもの¹⁾⁴⁾より少しく劣るように思われるがこれは搬送ガスに添加する添加剤の影響が大いにあるように考えられる。また一方変成ガス成分中の CH₄ 量が上記プロパン, 都市ガスの場合よりもより少ないことが原因の一つとも考えられる。しかしながら表面光輝状態での鋼の熱処理には非常に良好な結果を示した。

IV. 総 括

軽油分解ガスを空気と混合し, 吸熱式に変成したガスを搬送ガスに用い鋼のガス滲炭を行い, 鋼に対する滲炭性を検討して次の結果を得た。

1 軽油分解ガスに対する空気混合比を大にすれば変成ガス成分の H₂, CH₄ は減少し, CO₂, H₂O は増加する。COはガス空気混合比 1:4 附近以上より減少する。ま

Table 2.

Carburizing temperature (°C)	Dew-point of converted gas (°C)	Carburizing time (h)	Surface carbon content (%)	Surface appearance	Case depth (mm)	
					0.8%C <	Total
870	-7	1	0.50	Bright	—	0.17
		2	0.60	//	—	0.28
		4	0.60	//	—	0.46
920	-7	1	0.80	//	0.10	0.30
		2	0.85	//	0.30	0.51
		4	0.90	//	0.51	0.79
950	-7	1	0.90	//	0.25	0.42
		2	1.00	//	0.48	0.68
		4	1.10	Gray	0.68	1.00
920	-11	1	0.85	Bright	0.20	0.37
		2	1.00	Gray	0.43	0.62
		4	1.11	Dull black	0.62	0.91

た変成温度が上昇するに従つて CO_2 , H_2O は減少し, H_2 , CO は増加する.

2. 軽油分解温度を加減し適当に空気を混合した後900~980°C の変成温度で Ni 触媒の下で常に一定組成の滲炭用の搬送ガスを得ることが出来る. 例えば変成温度900°C, 混合比 1:4 にて CO_2 0%, CO 20.8%, CH_4 0.7%, H_2 40.5%, H_2O 0.33%, N_2 残りの組成のガスが作られる

3. 変成ガスの露点を調節し, ベンゼン添加量を加減することにより滲炭能力及び滲炭量の調整が出来る. (参照 Fig. 4, Fig. 9).

4. 光輝状態での鋼の滲炭処理には非常に良好な結果が得られる.

5. ガソリン気化変成ガスについても滲炭用搬送ガスとして用い軽油と同様な結果が期待出来る.

搬送ガスのみでは強滲炭性ではないが炭化水素を適量加えることにより強滲炭性ガスとなり軽油によつて鋼の

ガス滲炭が容易に行われ得ることが明らかとなつた.

(昭和 29 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 内田: 金属学会誌, **17** (1953) 505
- 2) 錦織: 電気製鋼, **24** (1953) 169
- 3) 熊野, 蔵田, 足立, 山田: 鉄と鋼, **40** (1954) 112
- 4) 粉生, 原: 金属, **24** (1954) 702
- 5) J. R. Gier: Trans ASM **29** (1941) 670
- 6) Norbert K. Kaebel: Metal Progress **65** (1954) 90
- 7) A.G. Hatchkiss and H. M. Webber: "Protective Atmosphere" (1953)
- 8) 東京瓦斯: "油ガス" (1954)
- 9) J. A. Dow "Gas Carburizing" Metals Handbook (1938) A.S.M.
- 10) 熊野, 蔵田, 足立, 山田: 鉄と鋼, **40** (1954) 264

耐 熱 鋼 の 研 究 (VII)*

(再び 16-25-6 合金の高温時効に及ぼす固溶体化処理の影響に就いて)

浅 野 栄 一 郎**

STUDY ON HEAT-RESISTING STEELS (VII)

Eiichiro Asano

Synopsis:

The influence of temperature and time during the solution-treatment on age-hardening was studied. There were four kinds of samples with varying chemical compositions. Three of them were standard Timken 16-25-6 alloys, varying nitrogen content from 0.04%, 0.10% to 0.16%. Another one was denitrized by adding Ti. After hot-forging to bars, they were solution-treated at 1100°C (2010°F), 1150°C (2100°F), and 1200°C (2190°F) for 40 minutes, 1 hour 3 hours, 6 hours and 10 hours respectively. The hardness was measured and the microstructure was observed immediately after solution-treatment. The hardness was lower when it was solution-treated at a higher temperature and for a longer time. Sometimes the residual influence of hot-forging on grain boundary was observed even after solution-treatment. Some solution-treatment, operated at a rather low temperature or for a short time could not remove completely the influence of hot forging on grain shape, but another solution-treatment at a high temperature or for a long time removed the forged shape of the grain boundary.

The influence of the hot forging before solution-treatment, observed in grain boundary after solution-treatment, was more easily removed in sample of 0.04% N than in sample of 0.16% N.

All samples, solution-treated under different conditions, were aged at 800°C, (1470°F) and hardness was measured from 1 hour to 200 hours. The samples which were solution-treated at a higher temperature for a long time had lower hardness than the samples heated at a

* 昭和 28 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 東都製鋼株式会社技術部