

(77) ガス滲炭および光輝処理に関する基礎的研究

Fundamental Investigation on Gas Carburation and Bright Heat-Treatment

Masuo Kawakami et alii

東京工業大学教授 河上 益夫
防衛庁技術研究所 内田 莊祐
東京工業大学 小室 登

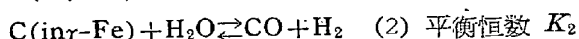
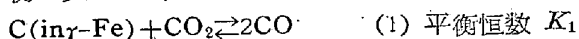
I. 標準平衡図の決定

(A) 緒言

わが国においてガス滲炭法に今日実用されている雰囲気の一般的組成はCO, H₂を主成分としCH₄または低級炭化水素を含み少量の酸化成分CO₂, H₂Oと残りN₂であり成分が多いから成分相互の間の関係はすこぶる複雑である。滲炭ガスの製造は特殊な直接変成法¹⁾によるか、または炭化水素を稀釈ガス(Diluent, carrier gas)に混ぜたものが普通であり、結局、実用滲炭ガスは炭化水素を除けばいずれもCO-CO₂-H₂O系のガスである。滲炭ガスのCarbon potentialはこのガスに平衡するオーステナイトの濃度である。Carbon potentialを支配するものは主にCOガスと炭化水素で、特に高級炭化水素はその影響が大きい。滲炭ガスのCpotentialすなわち平衡C濃度に関する基礎事項を知ることによつて滲炭を円滑に実施し合理的に調整することもできる。この系所属のガスはまた光輝加熱用雰囲気としても多く用いられるがこの際は加熱部品に対する雰囲気ガスの滲炭性、脱炭性あるいは光輝性の如き化学的性質を基礎づける知識を明確にしておく必要がある。この問題に関しては多少の研究があるが、わが研究室においては多数の基礎的研究を行つたのでこれらの研究を総括して基礎的標準を定めた。

(B) 平衡の基礎

一般にCO-CO₂-H₂-H₂O系混合ガスとオーステナイトの平衡は次の3式で表わされる。



この3式は相互に密接な関連があり、そのうち(1)中よび(3)は平衡恒数が正確に決定されているから(3)は容易に計算される。

いま黒鉛を標準に採りこれに対するオーステナイト中のCの相対的量を a で表わし、 $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P$ とおけ

ば次の関係が得られる。

$$K_1 = P_{\text{CO}}^2 / \text{CO}_2 \times a \quad (4)$$

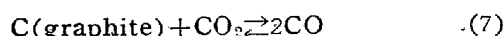
(1)および(3)が平衡すれば次の関係を満足する。

$$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 = K_3 \text{CO}_2 / \text{CO} \quad (5)$$

ここでCO, CO₂, H₂, H₂Oは各々のVol%を示す。実際問題を取り扱う場合、温度が900°C以下では a は近似的に平衡C濃度 C_0 に比例するすなわち活動係数1の理想溶液と考えて大差ないから C_{sat} をFe-黒鉛系の飽和オーステナイトのC濃度とすれば a は次のような関係にある。

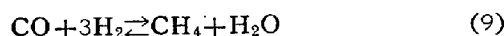
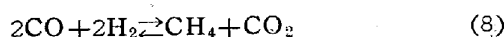
$$a = C_0 / C_{\text{sat}} \quad (6)$$

従つて $a=1$, すなわちFe-C系安定系の飽和オーステナイトの滲炭平衡はBoudouard平衡

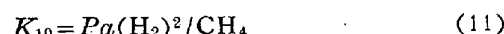
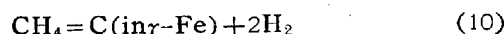


の気相平衡と一致する。

また次の副反応も当然起つてCH₄を生ずる。



従つて次の滲炭平衡が関与する。

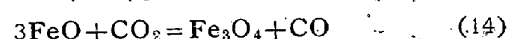
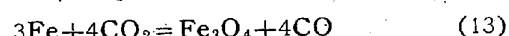


しかしこの系全体が平衡を維持する限り(10)の滲炭平衡は(1)および(3)のそれと全く一致することは明らかである。すなわち(10)の平衡濃度は(4)のそれと相等的いわけである。

(C) 標準図の決定

CO-CO₂-H₂-H₂O系混合ガスの滲炭平衡は前述のように(1)および(3)からなるが(1)は(3)が平衡にあればこれに無関係であり、逆に(3)は(1)に依存する。故にCpotentialとCO-CO₂の関係は(4)によつて定まりこの時のH₂, H₂Oは(5)に律せられる。しかるに(4)はCO, CO₂組成の函数である。

Fig.1は縦軸にCO/CO₂, 横軸にH₂/H₂/H₂Oを採り、平衡固相の範囲を示したもので、等温線は(3)の平衡組成を実線および鎖線はCO+CO₂が20, 20, 40, および50%における α - γ -Fe 2相共存および飽和オーステナイトの平衡を表わした。破線は次の酸化還元平衡に相当するが、これはガス圧に無関係である。



Carrier gasのCOおよびH₂はその原料ガスの種類、品位および変成法によつてはば一定であるからあらかじめこれを知つておけば熱処理炉の排出ガスについて

CO₂, H₂O のいずれかを測定すれば C-potential を知る事ができる。

Table 1. Chemical composition of town gas

| Kind | Chemical composition | | | | | | | |
|------|----------------------|------------------|-----------------|------|----------------|-------|-----------------|----------------|
| | O ₂ | H ₂ O | CO ₂ | CO | H ₂ | Cm-Hn | CH ₄ | N ₂ |
| A | 4.0 | 2.5 | 2.5 | 8.0 | 31.5 | 2.5 | 16.0 | 26.5 |
| B | 7.5 | 1.5 | 4.5 | 15.5 | 35.5 | 3.2 | 20.0 | 30.0 |

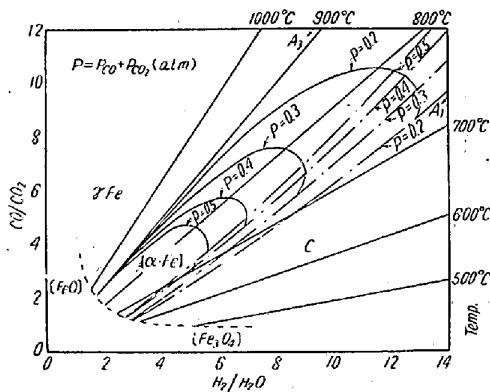
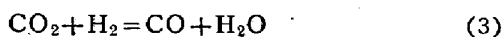


Fig. 1. Equilibrium diagram of solid phases and atmosphere of H₂-H₂O-CO-CO₂ system.

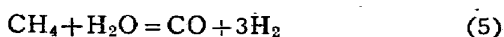
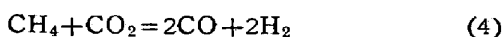
II. 河研式ガス変成法の基礎的研究

この方法は滲炭ガス, Carrier gas または光輝加熱用ガスを製造する方法であつて欧米法に比べて簡易であり, かつ安定である。この方法では変成剤として木炭に炭酸ソーダ, 炭酸バリウムなどを数% 添加したものを原料ガスの変成を行う。原料ガスとしては都市ガス, 発生炉ガス, 水性ガス, プロパン, ブタン, その他のガスをそのままか, またはその燃焼ガス, 浄化ガスなどが用いられる。ここでは都市ガスを例にあげて変成効果を示した。

Table 1. は使用都市ガスの成分である。これを河研式変成法で変成すれば, まず O₂ は CO₂, H₂O となつて速やかに消失し, 同時に (1) と (2) の反応を起し, 次いで (3) の水性ガス反応が成立する。



また CH₄ との間にも反応が起る。



上記反応のうち CO₂, H₂O の還元は主に (1), (2) 反

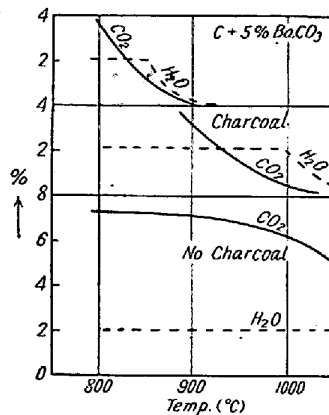


Fig. 2. Quantities of CO₂ and H₂O in converted gases.

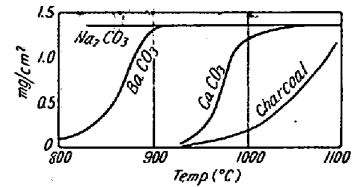


Fig. 3. Carburizing ability of converted gases.

応によるものであり, (1) の促進剤としてはアルカリ塩またはアルカリ土塩, とくに炭酸塩が有効である。(2) の促進剤もこれに準ずる。変成の効果を明らかにするために 30φ の石英管から成る変成炉を 900°C に保ち都市ガスを送つた。炉内は (A) 木炭なし, (B) 木炭単独, (C) 木炭+5% BaCO₃ とし変成炉を出たガス成分のうち CO₂ と H₂O を Fig.2 に示した。このガスを横型滲炭炉に送り滲炭実験を行つた結果を Fig.3 に示した。Fig.3 には Na₂CO₃ をそれぞれ 5% 添加した場合の結果を示した。この結果によれば Na₂CO₃ と BaCO₃ による変成効果が著大であることがわかる。

- III. 還元反応促進剤の研究 (省略)
- IV. 滲炭促進剤の気相への影響範囲 (省略)
- V. 有機液剤の変成と滲炭性 (省略)
- VI. 有機液剤による直接滲炭法の研究 (省略)

(78) 鉄鋼の光輝処理の実施化試験

Practical Application of Bright Heat-Treatment of Steel

Masuo Kawakami, et alii

東京工業大学理博○河上益夫・小室 登

服部時計精工舎 安藤 修二

帝国産業KK 西岡 多三郎

日本精工KK 結 城 晋

秋山精鋼KK 勝 倉 秀雄

〔I〕 光熱加熱の種類

鋼材の光輝加熱法には次のような種類がある。

- (a) 真空加熱・(b) 金属浴加熱・(c) 塩浴加熱