

Fig. 3. Transition of thermo-couple error

さい低温部で小さく、高温部で大きくなる正常の形に近づいてきた。

熱電対の劣化については、PR 熱電対では CO, H₂ 等の還元性ガス、および S, Si, C 等により侵蝕され、CA 熱電対でも還元性ガスに侵されることが多くの研究者によつて報告されているが、これを裏付ける結果として、図に示す誤差の多いものの大部分は保護管の焼損と過熱使用に原因していることがわかつた。(Table 1 省略)

熱電対は使用を重ねると次第に素線が不均質となるのが常であるが、不均質になつた熱電対は炉の温度勾配の影響を受けて寄生熱起電力を生じ、誤差が変動するので実際現場に取付けて測定する場合の誤差は素線の不均質により必ずしも検定時の誤差と一致しない。したがつて使用時間の多い熱電対の検定には不均質の状態をまづ最初に調べ寄生熱起電力の多いものは不良品として処置すべきである。

最近熱処理炉の温度測定が品質の面においてとくに重要視されつつあり、当所においても測定精度向上のためとくに誤差の少ない熱電対をこれらの炉に使用している。とくに米軍の熱処理規格 (MIL-H-6875) では温度測定装置の誤差は ±1% 以内に定められている。これを達成するためには少なくとも 0.5 級の計器と 0.75 級の熱電対を使用せねばならない。この点でも熱電対の検定についてさらに掘下げた検討を進めねばならない。

以上をまとめると、

1. 熱電対の検定値から誤差の分布と推移を示した。
2. 熱電対の管理を充分におこなえば高度の測定精度を要求しない加熱炉等に使用する熱電対は 6ヶ月毎の検定で充分であるが、熱処理炉において所要の精度を維持するには少なくとも 3ヶ月毎の検定が必要である。

3. 誤差の発生は保護管の焼損と過熱使用が最も大きな原因でありまた不均質度については使用上充分の考慮を要する。

本報告においては、標準の維持、検定設備方法、および熱電対劣化の詳細について言及する。

(25) 鋼の材質におよぼす調節雰囲気の影響

Effect of Controlled Atmospheres on Properties of Steel

N. Komuro, et alii.

東京工業大学 河上 益夫・○小室 登
秋山精鋼. 青木 皓

I. 緒言

ガス滲炭および光輝加熱の際に調節雰囲気が鋼の材質にいかなる影響をおよぼすかを知ることがこの研究の目的である。調節雰囲気は種類が多く、これらの雰囲気中で鋼材を加熱すれば、滲炭または脱炭がおこなわれるばかりでなく水素、窒素、酸素あるいは CO のようなガスが鋼中に溶解滲入する結果鋼の材質に変化をおよぼすこれらのガスの純鉄に対する溶解度を見るに温度とともに増加するが、A₃ 変態点では不連続的に急増する。したがつて調節雰囲気中において鋼をオーステナイト状態に加熱保持すれば溶解ガスは著しく増すはずである。このような溶解ガスは鋼の材質に種々の悪い影響をおよぼすのが一般であつて、とくに靱性を低下する作用は注目し得る影響である。しかるに、このように重要な影響を明らかにした報告は従来ほとんど見当たらないのでこの研究を進めた次第である。

この報告は真空中加熱および中性あるいは滲炭性単純ガス中およびこれらの混合ガスの中の加熱を 2, 3 の実用鋼に施し、焼入および焼戻状態の衝撃値および硬度を比較し、鋼の材質におよぼす調節雰囲気の影響を明らかにした後、雰囲気と溶解ガスの関係について考察した。

II. 試料

鋼材試料は JIS 軸受鋼 (高C鋼) SUJ 2, 構造用 Cr 鋼 (中C鋼) S Cr 90, 肌焼鋼 (低C鋼) SH85B および SAE 4320 の 4 種でその化学組成は Table 1 に示し、JIS 3号試験片を用いた。普通炭素鋼は水焼入では軽度の酸化を起し、また油焼入では充分な熱処理が不能であるから実験は省略した。

III. 実験方法

Table 1.

JIS	Chemical composition (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUJ 2	0.97	0.24	0.39	0.009	0.017		1.45	
SCr90	0.39	0.17	0.66	0.021	0.033		1.10	
SH85B	0.15	0.20	0.68	0.018	0.019		1.02	0.19
SAE4320	0.21	0.26	0.57	0.023	0.030	1.73	0.48	0.23

ガス流速は 500cc/mn とし、内径 33mm の石英管内において試料を一定速度で加熱し、850°C に 1h 保持後、油中に光輝焼入を行った。真空加熱は真空度 10⁻⁴ mmHg に保ち雰囲気中加熱との比較の基準とし、脱ガスの影響を観察した。試験に用いた雰囲気の種類は純 N₂, H₂, 分解 NH₃ などの中性雰囲気と、CO 34% の木炭ガス、木炭ガス+CH₃OH 10%, これをさらに加熱分解することによつて得られる CO 33%, H₂ 16% の組成ガス、および都市ガスを木炭変成によつて得られる CO 24%, H₂ 42%, CH₄ 10% の各滲炭性雰囲気である。これらの雰囲気中で加熱焼入後 SUJ 2 は 100°~250°C に 2h 焼戻空冷, SCr90 は 450°~650°C に 1h 焼戻水冷。

また SH85B および 4320 は 150°C に 2h 焼戻空冷した。これらの試料は VHN(5kg) および Rc(150kg) あるいは H_B(3000kg) 硬度を測定し、また Charpy 衝撃値 E/A(kg m/cm²) を求めた。

IV. 実験結果

1. SUJ 2 (高炭素鋼) この鋼種は C が高いから焼入状態はもちろん 250°C までの焼戻状態では一般に硬度高く、衝撃値が非常に低いので加熱雰囲気の影響は明らかでないが N₂, H₂, 分解 NH₃ など中性雰囲気処理による衝撃値および硬度におよぼす差異は認められない。H₂ は元来脱炭性であるが十分に乾燥した H₂ は脱炭作用が著しく微弱であり、かかる H₂ および NH₃ 分解ガス中の加熱により脱炭はほとんど認められない。真空加熱を施したものはこれらのものよりも硬度が幾分高く、衝撃値が低い傾向を示す。各種滲炭性雰囲気中の加熱は滲炭性が強くなるにしたがい表面 C 濃度が上昇するために硬度が増加し、焼戻抵抗性が大きくなる。衝撃値は雰囲気の種類に関係なく一定であるが、滲炭により減少する。

2. SCr90 (中炭素鋼) この鋼種の焼入、焼戻状態の衝撃値および硬度は真空加熱、および N₂, H₂, NH₃ 分解ガスなどの中性雰囲気加熱によりほとんど変化しない。CO ガスは滲炭により表面硬度が増加し、衝撃値が

低下する。強滲炭性雰囲気の場合には表面 C 濃度が高くなるから一層この傾向を増す。

3. SH 85 B および SAE 4320 (低炭素鋼) 終りにこの 2 鋼の焼入後 150°C において焼戻した状態の衝撃値および硬度におよぼす影響を Fig. 1 に示す。両鋼とも N₂, H₂, NH₃ 分解ガスなどの中性雰囲気中加熱により表面硬度、衝撃値に著しい差異はない。これらに比べて真空加熱の SH 85 B の衝撃値は幾分高いが、4320 はほとんど変りない。CO などの滲炭性雰囲気中の加熱は滲炭により顕著に表面硬度を増し、衝撃値が低下する。この傾向は滲炭性の強い雰囲気では著しいが雰囲気の種類によりほとんど差異がない。

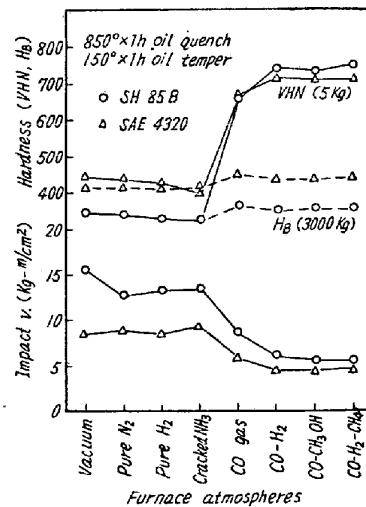


Fig. 1. Effect of various atmospheres on Charpy impact value, Brinell and Vickers hardness

V. 考察

鋼中に含まれる溶解ガスは真空加熱により除去できるといわれるが、実用鋼中の溶解ガスは非常に微量であるから完全に脱ガスできてもその影響は少ない。鋼中の溶解ガスは一般に格子間に介在的に固溶しており、焼入などの急冷によつて過飽和状態を呈し格子歪を生起する。したがつて焼戻などの再加熱によりガス放出または相の変化が起る。また一部は分子状のまま結晶粒界に滲入しそこに蓄積している酸化物などに反応し、直接または生

成ガスの逸出などにより間接的に粒界結合を緩和する。しかし H_2 とくに CH_3OH , CH_4 などの接触分解などの際に生ずる発生期 H は透過性が大きいから直ちに鋼中に滲入飽和するがまた放出も容易であるから過飽和になりがたい。窒素のように原子の大きいものは拡散速度が小さいから飽和するには長時間を要する。 O_2 , CO などは酸素親和力の大きい Si, Mn, Cr などが存在すれば溶解度が非常に減少する。このような鋼は必然的に O_2 含有量も少いから H_2 などの酸化物還元による影響はない。このように調節雰囲気加熱におけるガス溶解量は非常に少なく、その影響も緩慢であるから、表面硬度、衝撃値におよぼす影響は僅少でありほとんど認められないものと推察される。

IV. 要 約

以上の結果を要約すると真空加熱および H_2 , N_2 , NH_3 分解ガスなどの中性雰囲気中の加熱はもちろん、各種の滲炭性雰囲気中の加熱は滲炭作用により表面硬度を増し衝撃値を低下するが、これらの雰囲気からの溶解ガスによる鋼の焼入および焼戻し状態の表面硬度および衝撃値におよぼす影響はほとんど認められない。これはガスの溶解量が非常に微量で鋼材質におよぼす影響が微弱なためと考えられる。

(26) プロパンガス変成における煤の発生について

On the Carbon Deposition in Generating Propane Gas.

S. Yamada, et alii.

大阪大学工学部

足立 彰・○山田新太郎・栗栖 慎吾

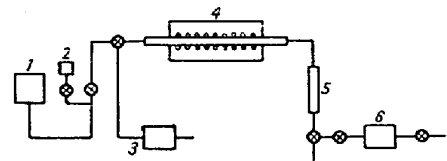
I. 結 言

近年石油化学の進歩にともない、高級ガソリン製造の際、その副産物としてプロパンおよびブタンのごとき液化ガスが多量に生産されるにいたつた。プロパンはすでに金属の光輝焼鈍鋼のガス滲炭および種々他の用途に工業的に広く使用されており、ブタンも次第に工業的に使用されようとしている。これら液化ガスは圧縮すれば容易に液化し、運搬が自由にできること、成分および熱量が均一で発熱量が極めて高いこと、爆発限界が狭く比較的安全であること等が挙げられる。しかしこれら液化ガスを使用せる吸熱反応ガス発生の際には変成炉内の触媒に多量の煤が蓄積し、終りには変成炉を閉塞し、ガスが

流れなくなる場合がおこる。このような煤の発生の原因となる因子については種々考えられるが、そのうち主なものは、ガス組成、空気—ガス混合比、ガス流通時間変成温度、触媒の種類およびその活性度、炉の構造等である。本実験においては、上記二、三の因子につき得られた結果を報告する。

II. 実験方法

吸熱ガス発生の際起る煤の生成の問題につき研究するために用いた装置の概略は Fig. 1 に示すごときのもので



1. Gas-air mixture
2. Lighting torch
3. Purifier of oxygen
4. Conversion furnace
5. Flow meter
6. Gas-bottle

Fig. 1. Flow diagram of apparatus.

ある。変成炉は 200 mm のニクロム電気炉に磁性管(内径 27ϕ , 長さ 400 mm) を挿入し、これに触媒として活性アルミナおよび活性アルミナを担体とし、これに硝酸ニッケルを滲ませたニッケル触媒をそれぞれ 90 個 (約 15 g) を充填した。なお触媒は炉の均一温度分布を考慮して、磁性管中央部約 10 cm 内におさまるようにした。実験中空気—ガスの混合比は 7.5 : 1 とし、ガス流量は 200 cc/min とした。ガス変成中に触媒上に蓄積せる煤は清浄せる酸素を通じて燃焼し、炭酸ガスとなし過剰の酸素とともに一定量ガス捕集ビンに集め、炭酸ガスを分析することから煤の量を定量した。本実験に用いた液化ガスとしては流動接触分解装置により製造されたもの、および純プロパンである。そのガス組成は前者は C_3H_8 65%, C_2H_6 33%, $C_4H_{10} + C_2H_4$ 2% であり、後者は C_3H_8 99.5%, 不飽和分は根跡である。

III. 実験結果および考察

本実験においては、煤発生の因子としてガス組成、変成温度、触媒、ガス流通時間について調べた。

(1) ガス組成

ガス中に不飽和炭化水素例えばプロピレンを含む時は煤の発生量が多いということは一般によく知られているがここでは上記 2 種のガスを種々混合することにより、プロパン—プロピレン混合比の異なるガスを得、空気混合比 7.5 : 1 で変成温度 800°, アルミナ触媒を使用し て変成せる結果、プロピレンの増加とともに煤の量も直