

煉瓦下部のスタンプ層は当分存続されるだろう。後者については、現在迄すでに2回実施され、築造時間で40hが節約され、これによる増産量は800tとなっており、スタンプ壁に比較して、煉瓦炉床同様多くの利点を持っているが、結論づけるまでにはいたっていない。次に修繕時における残存煉瓦とスタンプ層との分離の問題があるが、これについては現在の所、残存煉瓦とスタンプ層との分離が困難な場合もあるが、スタンプ層と煉瓦積の間に特殊の耐火材料をはさんで、使用後のこれらの分離が容易になるような材料の研究が進められており、近く解決されるだろう。

VII. 結 言

以上塩基性平炉における煉瓦炉床の築造と操業経過について述べたが、最初懸念していた溶鋼の差し込み、炉

床煉瓦の浮上、スポーリングによる剝脱などの問題も解決され、炉床の寿命は従来のマグネシア・スタンプ法のそれに比較して2倍以上となり、コスト的な利益と、さらに非製鋼時間の減少に伴う炉一代の生産量の増加が可能になった。なお残された問題として炉壁表面および長手方向の両端部の階段状マグネシア・スタンプ層をさらに煉瓦で築造する方法と、炉修繕時における炉床煉瓦とその下部のマグネシア・スタンプ層の分離についても研究が続けられており、解決の目途もついている。しかしこのようなことも窮極の目的は稼働率の向上ということである。炉体各部の寿命のバランスを十分総合的に調整しつつ進めていくことが重要であり、幸に当工場ではその第一段階が達せられたという状態であり、炉床直しのない炉床の現出という我々の夢を或程度達し得たことを喜んでいる。
(昭和37年2月寄稿)

鋼中炭化物の電解分離法について*

(鋼中非金属化合物に関する研究—I)

瀬 川 清**・島 田 春 夫***

Study on the Electrolytic Isolation of Carbide from Steel.

(Study on nonmetallic compounds—I)

Kiyoshi SEGAWA and Haruo SHIMADA

Synopsis:

The present paper deals with the technique for the electrolytic isolation of carbide from steel, without decomposition and contamination, by using the Koch-Sundermann method and others.

The results obtained are as follows.

(1) In order to dissolve all the matrix metal, the surface electric potential of steel must be set lower than the hydrogen potential.

(2) In the case of dissolving in a partly passive state of steel surface, it is not desired to isolate the carbide at a too low current density. On the other hand if steel is dissolved in an active state, it need to isolate at a current density as low as possible.

(3) The residues isolated electrolytically must be dried and weighed under the conditions of a high vacuum and a high temperature.

(4) Copper or its compounds are contaminated in the residues isolated electrolytically from the low-alloy steel containing copper. (Cu content is 0.22%). When this copper included is separated from the residues by using KCN solution, part of carbide also tends to be decomposed.

It is found that using the ammonium solution, this copper can be separated from the residue isolated electrolytically in 5% Na-citrate+1.2% KBr solution.

I. 結 言

鋼中に存在する炭化物の挙動は鋼の熱処理と関連して

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄株式会社, 八幡製鉄所技術研究所 工博

*** 八幡製鉄株式会社, 八幡製鉄所技術研究所

鋼材の性質にきわめて重要な役割を果している。ドイツでは炭化物の抽出分離により、かなり前からクリープ特性と炭化物との関係¹⁾、粒間腐食と炭化物との関係²⁾などを明らかにしている。また国内では佐藤博士ら³⁾⁴⁾が炭化物の特性をかなり明らかにしている。しかし炭化物を抽出分離する方法にはなお検討の余地がある。従つてこの方法の確立を目的として、普通鋼、低合金鋼、高合金鋼から炭化物を完全に抽出分離する方法を種々検討した。その結果ほぼ満足すべき結果が得られたので報告する。

II. 実験経過ならびに結果

鋼中に存在する炭化物の分離には一般に電解抽出による方法が利用されている。きわめて安定な炭化物である NbC, TiC などは電解抽出以外の化学的な方法でも分離が可能である。しかし広範囲に適用できるものとしては、現在のところ電解抽出による方法が最も好都合である。この方法で炭化物を抽出分離する場合には、電解抽出条件の良否が抽出結果の良否に決定的な影響をおよぼす。また鋼に Cu が多く含まれている場合には抽出残渣中に Cu に起因する不純物が混在してくるのでこの除去方法などが問題になる。したがつてこれらの点について検討することにした。

(1) 電解を平滑におこなう条件

酸化物の場合はそれ自体化学的にかなり安定なので、電解液の pH が小さくても、また電流密度が若干大きくても電解中に分解することは少い。しかし炭化物の場合には化学的に不安定な場合があるので、条件次第では電解中にかなり分解する危険がある。この傾向は酸性溶液で大きくなることが考えられるので可能なかぎり、中性溶液中で電解抽出をおこなうことが望ましい。しかし鋼の種類によつては、中性溶液中で平滑に電解しなくなり、気孔の生ずる場合がある。かかる場合には地鉄が脱落して、抽出した炭化物と混在する危険がある。したがつて電解抽出時における炭化物の分解を論ずる前にまづ平滑に電解できる方法を確立する必要がある。しかし可能なかぎり、電解液の pH が低くならないことが望ましい。一般に電解時の鋼表面に気孔の生ずる現象は、炭化物を抽出しようとする鋼の表面電位が水素電位に比較し

て貴になる場合に多くおこる。したがつてこの電気化学的な現象を利用して、普通鋼、低合金鋼、高合金鋼の表面電位と電流密度との関係を調査し、平滑な電解が可能になる条件を求めることにした。

(i) 試料

実験に供した試料の化学組成と顕微鏡組織を Table 1 に示す。

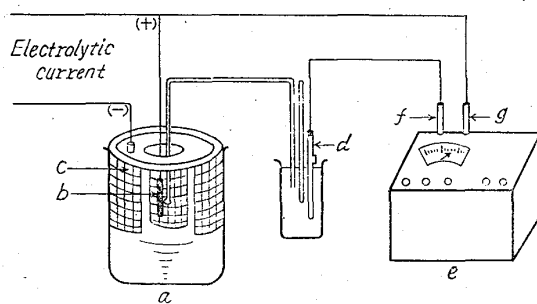
(ii) 実験方法ならびに結果

まづ中性溶液中における普通鋼、低合金鋼、高合金鋼の表面電位と電流密度との関係を調査することにした。このため Table 1 の sample A, B から 13mm φ × 60mm の試片を、また sample C から 30×50mm の試片を切りとり、表皮を 1mm 削りとつた。次に各試片を (1+1)HCl に浸漬し、水洗したのち電解液 (5% Na-citrate+1.2%KBr+0.6%KI) の入ったビーカーに浸漬し Fig. 1 に示す電位差計を利用して、電解電流密度の変化にともなう表面電位の変化を調査した。なお電解抽出時の条件に近づけるために、Koch-Sundermann 式縦型電解槽の (Photo. 1) 陰極部分をビーカーに Fig. 1 のようにはめ込んで陰極としビーカーの中央部に試片をセットして測定した。測定した値は甘こう電極に対する値なので次式にしたがつて水素電極に対する値に換算した。測定結果を Fig. 2 に示す。

$$E \text{ (mV vis H}_2 \text{ 電極)} = -E' \text{ (測定側)}$$

$$\text{mV} + 254 \text{mV} - 0.4(t - 18) \text{mV}$$

t : 測定時の液温



- a: Apparatus for electrolysis
- b: Sample
- c: Platinum electrode
- d: Calomel electrode
- e: Potentiometer
- f: Reference terminal
- g: Glass terminal

Fig. 1. Apparatus for measuring of surface potential.

Table 1. Chemical analysis of samples.

Marks	Steels	Microstructure	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)
A	Carbon-steel	Pearlite+ferrite	0.12	0.19	0.79	0.015	0.025	—	—	—
B	5%Cr-steel	Martensite	0.35	0.88	0.31	0.011	0.025	4.89	—	1.22
C	18%Cr-8%Ni-steel	Austenite	0.07	0.54	1.20	0.030	0.009	18.80	9.35	—

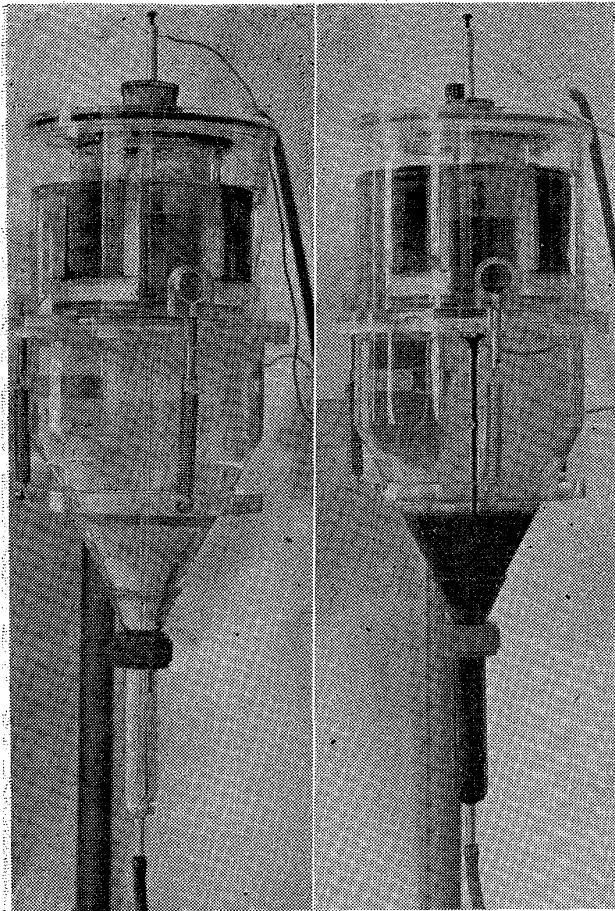


Photo. 1. Apparatus for electrolytic isolation by Koch and Sundermann.

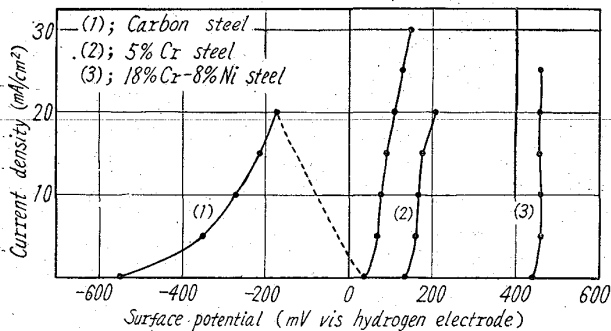


Fig. 2. Relation between current density and surface potential of each sample in neutral solution (5% Na-citrate+1.2% KBr+0.6%KI).

Fig. 2 より普通鋼ではマイナス側の電位をとる場合があるので比較的平滑な電解が期待されるが 5% Cr 鋼ではプラス側の電位をとるので平滑な電解は期待されない。18%Cr-8%Ni 鋼ではかなりプラス側にずれて溶解そのものがおこななくなる。従つて表面電位がマイナス側にずれるように工夫した。すなわち 5% Cr 鋼の場合には 5%Na-citrate+1.2%KBr+0.6%KI 溶液にHCl を加えて pH を約 4 に下げることによつて、また 18%

Cr-8%Ni 鋼の場合には 5% 以上の塩酸-アルコール溶液とおきかえることによつて表面電位をマイナス側にずらすことができた。その結果を Fig. 3 に示す。なお 5%Cr 鋼の場合には Fig. 1 に示す装置で測定したが、18%Cr-8%Ni 鋼の場合には Fig. 1 の電解槽の部分 Fig. 4 に示す電解槽におきかえて測定した。このような電気化学的な考察によつて事実平滑な電解がおこなわれた。従つてこの方法を利用すれば、電解を平滑におこなう観点からそれぞれの鋼種に適した電解液を選定できる。

(2) 炭化物の分解を防止する条件

つぎに問題となるのは電解抽出時における炭化物の分解である。この分解には電解中に分解する場合と、抽出分離された後、電解液との化学反応で分解する場合の 2 通りが考えられる。後者は酸性溶液中で電解抽出する場合に問題となるもので、この検討方法としては抽出残渣を電解時間に相当する時間だけ電解液に浸漬して溶出した金属元素を定量すればよい。なお抽出された炭化物は pH のかなり小さい溶液中でも安定であると報告されている³⁾。したがつて炭化物の分解で最も問題になるのは

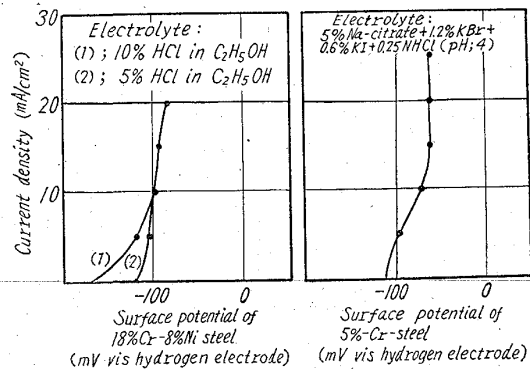


Fig. 3. Relation between current density and surface potential in acidic solution.

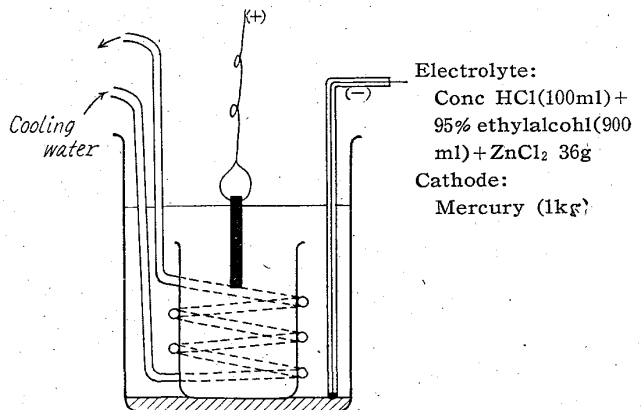


Fig. 4. Apparatus for electrolytic isolation²⁾ of nonmetallic compounds from high-alloy steel.

Table 2. Chemical analysis of samples.

Marks	Steels	Microstructure	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cu (%)	P (%)	S (%)	V.F O (%)
K	Carbonsteel	Pearlite+ferrite	0.12	0.19	0.79	0.16	0.015	0.025	0.011
SK	"	"	0.15	0.10	0.71	0.13	0.013	0.021	0.034
R	"	"	0.045	0.007	0.50	0.19	0.008	0.014	0.025

Table 3. Relation between current density and each component of residues.

Marks	Current density Component	2mA/cm ²					10mA/cm ²				
		Amount of residues %	Fe (%)	Mn (%)	C (%)	Cu (%)	Amount of residues %	Fe (%)	Mn (%)	C (%)	Cu (%)
K		1.15	71.0	2.52	9.68	5.82	1.97	81.4	4.44	6.66	6.76
SK		1.16	61.6	2.62	10.8	4.32	2.04	76.6	4.11	7.31	5.07
R		0.25	25.4	1.18	14.0	15.3	0.50	65.3	2.59	6.54	20.1

電解中に分解する場合である。これまでの報文³⁾⁵⁾によれば電流密度を小さくすれば炭化物の分解の程度が小さくなるといわれている。この点を確認するために以下の実験をおこなった。

(i) 試料

実験に供した sample の化学組成と顕微鏡組織を Table 2 に示す。なお sample はいずれも熱延板から採取したものである。

(ii) 実験方法ならびに結果

普通鋼に最も適しているといわれている 5%Na-citrate+1.2%KBr+0.6%KI の中性溶液中で Table 2 の各 sample をそれぞれ 2 mA/cm² および 10 mA/cm² の条件で電解し、セメントイトが電流密度の変動によつてどの程度分解するかを調査した。その結果を Table 3 に示す。なお sample はいずれも比較的平滑に電解されたので地鉄は脱落していないと思われるが確認するために抽出残渣を顕微鏡で観察した。その結果、地鉄に相当するものは認められなかつた。また参考までに 5%Na-citrate+1.2%KBr+0.6%KI の溶液中での各 sample の表面電位と電流密度との関係を前述の方法で調査した。sample K, SK, R とも表面電位と電流密度との関係はほぼ同様であつたので、一例として sample K のものについて Fig. 5 に示す。

Table 3 より明らかなように 10 mA/cm² の場合には C (%) が低く Fe (%) が高く Fe:C の比率は sample K については 12:1, sample SK については 11:1, sample R については 10:1 である。Mn は Fe₃C に固溶するといわれているので抽出残渣中の Mn が Fe₃C に固溶していると考えるところの比率は若干大きくなり Fe₃C の Fe:C の比率 (14:1) にかなり近似してくる。したがつて 10 mA/cm² では鋼中のセメントイト

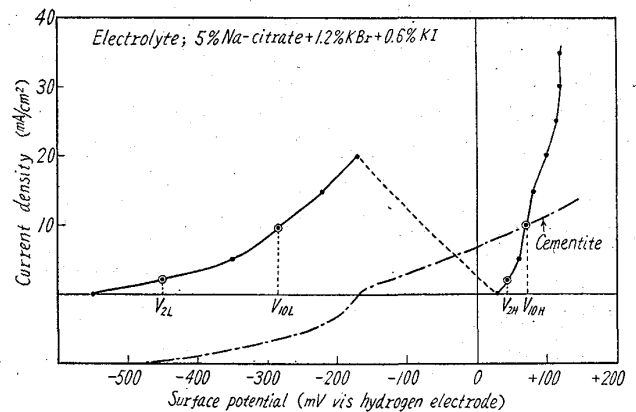
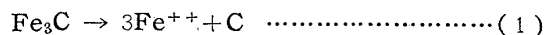


Fig. 5. Relation between current density and surface potential of sample K.

がほぼ完全に抽出されていると思われる。参考までに 10 mA/cm² で電解抽出した sample K の抽出残渣の形状を Photo. 2 に示す。一方 2 mA/cm² の場合には C (%) が高く Fe (%) が低く Fe:C の比率は sample K については 7:1, sample SK については 6:1, sample R については 2:1 である。抽出残渣中の Mn がすべて Fe₃C に固溶していると仮定しても、この比率は Fe₃C の Fe:C の比率 (14:1) には、はるかにおよびない。この現象はセメントイトが (1) 式にしたがつて分解しセメントイト中の C はすべて抽出残渣中に残るが、セメントイト中の Fe は分解したものだけ溶解するので、抽出残渣中の C (%) が高く Fe (%) が低くなつたものと思われる。また Table 3 より明らかなよう



に 2 mA/cm² では 10 mA/cm² の場合に比較して残渣量が少い。したがつてこの点からもセメントイトの分解が証明される。以上の結果から電流密度がきわめて小さい 2 mA/cm² の場合にはこれまでの報文³⁾⁵⁾の例に反してかえつてセメントイトが分解しやすいこともあるこ

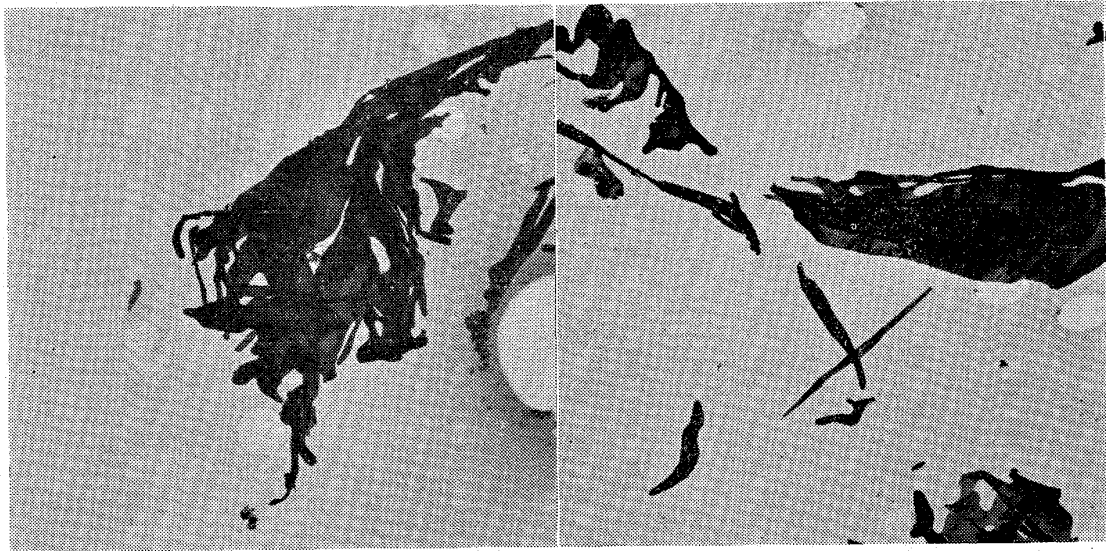


Photo. 2. Carbide (cementite) isolated from carbon steel.

(Sample : K)

×10,000 (2/3)

とがわかった。この原因としてはつぎのことが考えられる。

すなわち Fig. 5より明らかなように各 sample を電解する場合、同一電流密度でも異つた表面電位をとる可能性がある。たとえば sample K を 2 mA/cm^2 で電解する場合、表面電位として V_{2L} を示す場合と V_{2H} を示す場合とが考えられる。表面電位が V_{2H} の場合には表面電位が高くセメンタイトの分解電圧（セメンタイトの性状により若干変動する）をこえているので受働態化すると同時にセメンタイトの分解も予想される。また 10 mA/cm^2 で電解する場合にも表面電位として V_{10L} を示す場合と V_{10H} を示す場合とが考えられる。表面電位が V_{10L} の場合にはセメンタイトの分解電圧よりも低いのでセメンタイトの分解はほとんど起らないと考えられる。したがって Fig. 5 のような特性曲線を示す鋼は受働態化する傾向があり表面の一部が絶縁被膜でおおわれていることが推測される。かかる場合には電流密度が低いと絶縁被膜を破壊しきれないので表面電位として高い V_{2H} をとりやすいが 10 mA/cm^2 程度電流密度が高くなると絶縁被膜を破壊し活性化状態で溶解するため表面電位として V_{10L} をとりやすいのではないと思われる。したがって炭化物を抽出する場合、表面電位を低く一定に保持しながら電解する定電圧電解の導入が必要になつてくる。以上の点から一部受働態化しやすい鋼の場合には電流密度が低すぎると炭化物の抽出分離に不都合になるのでやや高めの 5 mA/cm^2 程度で抽出分離をおこなうことが望ましい。しかし Fig. 3 のように一つの電流密度に対して一つの表面電位しか存在しない場合には電流密度をできるだけ下げた方がよいと思われる。な

お Table 3 から明らかなように抽出残渣中にかなりの Cu が認められたが後述のようにその大部分は金属 Cu ないし $\alpha\text{-CuI}$ として存在しているものである。したがって炭化物とくにセメンタイトが完全に抽出されているかどうかを判定する場合、単に抽出残渣量と残渣中の C 量とを比較するだけでは誤りをきたすので必ずセメンタイトの主成分たる Fe と C の量を比較して論じなければならないことがわかる。しかし、化学組成、熱処理などの関連から $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ の析出する可能性のある場合には Fe:C の比率が 9:1 程度になるので X線解析で $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ の析出を確認して炭化物の分解がどの程度起っているかを論じなければならない。もちろんセメンタイト (Fe_3C) にせよ Fe_2C にせよ Fe:C の比率が厳密にこの公式通りにならない場合があると考えられるが一応の基準としてこの公式に見合う Fe:C の比率で比較検討することは、抽出条件の調査に当つて最良の方法であると思う。なお Fe 以外の金属元素が炭化物に固溶する場合にはこの点も考慮して論じなければならない。

(3) 電解抽出残渣の乾燥条件

Table 3 より明らかなように sample R から 2 mA/cm^2 で電解抽出した残渣中の各成分の含量は 100% にほど違い。この原因はセメンタイトの分解によつて生じた無定形炭素が残渣中にあつて水を吸着水 (100°C では飛散しない) の状態で保持しているためと推定される。このような吸着水が抽出残渣中に保持されていると、真の鋼中炭化物量および炭化物中の各成分の真の含有量が求められなくなる。したがってこの吸着水を除去する目的で、 300°C で 10^{-4} mmHg の真空下で抽出残渣を秤量できる装置を現在設計中である。この吸着水の問題はか

Table 4. Chemical analysis of the sample.

Mark	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)
W	0.13	0.22	0.67	0.023	0.011	0.22	1.02	0.49	0.07

なりのCを固溶する焼き入れマルテンサイトやオーステナイト組織の鋼から炭化物を抽出する場合にとくに問題となる。

(4) 含Cu鋼から炭化物を抽出分離する条件

含Cu鋼から炭化物を電解抽出する場合には各種の報文⁶⁾⁷⁾にみられるように、電解中にCuに起因する不純物が生成し炭化物と混在するのでそのままではいづれが炭化物であるかを判定しがたい場合もおこる。また添加したCuの挙動が熱処理によつてどの程度変化するかもこのままではとらえがたい。したがつてこのCuに起因する不純物の除去方法を種々検討することにした。

(i) 試料

実験に供した sample の化学組成を Table 4 に示す。なおこの sample の熱処理はつぎの通りで顕微鏡組織は焼き戻しマルテンサイトである。

焼入条件: 930°C × 1.5 h → 水冷
焼戻条件: 400°C × 8 h → 水冷

(ii) 実験方法ならびに結果

まずこれまでの各種報文⁶⁾⁷⁾にみられるように KCN 溶液に電解抽出残渣を浸漬してCuに起因する不純物を除去する試みをおこなつた。すなわち Table 4 の sample から 20mm φ × 60mm の試片を採取し、つぎの条件で電解抽出後、残渣を採取し、遠心分離装置を利用して 2% Na-citrate (窒素を通したのもの) で 2 回、メチルアルコールで 2 回洗浄後、ピペットで上澄液をほとんど完全に除去し、清浄な雰囲気中ですばやく空気乾燥した。しかる後、約 2h 60°C で真空乾燥し (顕微鏡観察からこの残渣には地鉄の脱落は認められなかつた)、乳鉢にうつしてよく粉碎したのち、15mg 宛採取し、濃度の異つた KCN 溶液に 5mn 間浸漬後、5mn 間遠心分離して上澄液を除去した。つぎに蒸留水 (窒素を通してある) を加えて 2 回水洗し、上澄液を除去後、酸にそのまま溶解して Fe と Cu の分析をおこない KCN 溶液の濃度の差により、これらがどの程度変化するか調査した。その結果を Table 5 に示す。

電解条件

電解装置: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

(Photo. 1)

電解液: 陽極室: 5%Na-citrate+1.2%KBr
+0.6%KI

Table 5. Relation between KCN concentration and each component in weight % per residue weighed.

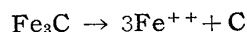
KCN concentration	Fe (%)	Cu (%)
0.1	65.5	11.5
0.1	62.5	1.97
0.5	60.6	1.10
1.0	56.2	0.93

陰極室: 5%Na-citrate+1.2%KBr
+0.6%KI+(1+1)HCl50 ml

電流密度: 10 mA/cm²

電解時間: 20 h

Table 5 より KCN 濃度が 0.1% でもすでに KCN 溶液に浸漬しない場合と比較して Fe(%) が若干低くなつてゐる。0.5% 以上では、かなり Fe% が低くなつてゐる。この理由は、Cu に起因する不純物が除去されるときに、同時に抽出残渣中の Fe₃C (X線解析で抽出残渣中の炭化物が Fe₃C であることを確認) が次式にしたがつて一部分解したためと考えられる。



したがつてこの方法ではなるほど、Cu に起因する不純物は除去できるが同時に Fe₃C が一部分解し、その分解によつて生じた無定形炭素が残渣中に混入するので好ましくない。また Fe₃C に固溶する Cu の定量も困難になる。

したがつてこの方法とは別にアンモニヤで除去する方法を検討することにした。すなわち 5%Na-citrate+1.2%KBr+0.6%KI の中で電解抽出をおこなうと α·CuI の生成する場合もあり、かかる場合にはアンモニヤによる除去が困難と考えられるので、Cu に起因する不純物がすべて金属 Cu として沈漬するように KI を除いた 5%Na-citrate+1.2%KBr の中で前述の条件と同じ条件で電解抽出をおこなつた。その結果肉眼でもはつきりと金属 Cu が電解中に沈漬するのが認められた。つぎにこのようにして電解抽出した残渣を前述の条件で洗浄、乾燥後乳鉢にうつしてよく粉碎したのち 15mg 宛採取して濃度の異なるアンモニヤ水に 5mn 間浸漬後、5mn 間遠心分離して上澄液を除去した。この操作を 3 回くり返した後水洗し、上澄液を除去後酸にそのまま溶解して Fe と Cu の分析をおこないアンモニヤの濃度の差

Table 6. Relation between ammonium concentration and each component in weight % per residue weighed.

Vol(%) of concentrated 28% ammonium	Fe(%)	Cu(%)
0	64.1	11.9
1	65.3	3.26
5	64.1	1.67
10	63.8	2.86
100	64.5	2.90

によりこれからがどの程度変化するかを調査した。その結果を Table 6 に示す。なおアンモニア水の浸漬回数を3回とした理由は、4回洗浄後の上澄液には、ほとんど Cu が認められなかつたためである。Table 6 より電解抽出残渣をアンモニアに浸漬した場合には、浸漬しない場合と比較して Fe(%) がほとんど異なることがわかる。また濃度による Fe(%) の変化も認められない。したがってこの方法では、Fe₃C の分解はほとんどおこらないと考えてよい。しかし Cu の除去のされ方はアンモニア濃度によつて変化し、5%の場合に最もよく除去されることがわかつた。

なお Cu を除去した抽出残渣の X 線回折写真をとつたところ Fe₃C に相当する回折線が明瞭にみとめられた。参考までにこの抽出残渣の電子顕微鏡写真を Photo. 3 に示す。

以上のように Cu に起因した不純物を除去する方法として 5%Na-citrate+1.2%KBr の中で電解抽出し、アンモニアで除去する方法が有効なことがわかつた。しかしアンモニア処理後、若干抽出残渣に残っている Cu がすべて Fe₃C に固溶しているものかどうかは判然としな

い。現在これらの点を確認する目的で、熱処理の異なる各種のものについて同一処理をおこない、処理後に残存する Cu の量の変化を調査し、アンモニア処理によつて抽出残渣中の Cu がほとんど 0 に近くなる場合があるかどうかを検討中である。

III. 結 言

炭化物を完全に抽出分離する方法を種々の観点から検討した。その結果つぎのことがわかつた。

(1) マトリックスを完全に溶解させるためには鋼の表面電位を水素電位に対してマイナス側にする必要がある。

(2) 一部受動態化しやすい状態で炭化物の電解分離がおこなわれる場合には、電流密度を下げすぎないようにすることが必要である。しかし活性化状態で炭化物の電解分離がおこなわれる場合には、電流密度をできるだけ下げた方がよいと考えられる。

(3) 電解抽出残渣の乾燥および秤量は高温、高真空下でおこなう必要がある。

(4) 含 Cu 鋼 (Cu; 0.22%) の電解抽出残渣中に多量に混在する Cu に起因した不純物を KCN 溶液に浸漬して除去しようとするとき炭化物がかなり分解する傾向が認められる。しかし 5%Na-citrate+1.2%KBr 中で電解抽出後、残渣をアンモニアで処理すると炭化物の分解をまねかず有効に Cu だけを除去できる。したがってこの方法を利用すれば含 Cu 鋼から純粋に炭化物を抽出分離することができる。(昭和37年2月寄稿)

文 献

- 1) KOCH, W., KRISCH, A., SCHRADER, A.:

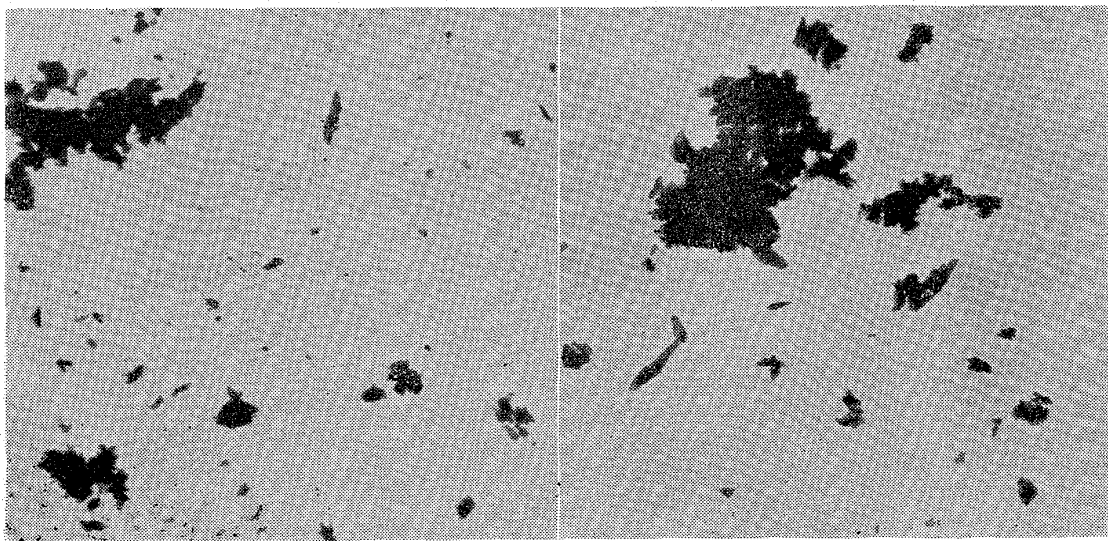


Photo. 3. Carbide (cementite) isolated from low-alloy steel (Sample: W) ×10,000 (2/3)

- Arch. Eisenhüttenw, 28 (1957) 8, s. 445~459
- 2) BUNGARDT, K: Arch. Eisenhüttenw, 29 (1958) 6, s. 359~364
- 3) 佐藤, 金子: 日本金属学会誌, 19 (1955) 5, p. 336~340
- 4) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 20 (1956) 6, p. 340~344
- 5) 宮内, 田坂: 住友金属, 11 (1959) 1, p. 14~21
- 6) 近藤, 柴木: 日本金属学会誌, 22 (1958) 10, p. 525~528
- 7) 宮内, 田坂: 住友金属, 12 (1960) 1, p. 319~322

プロパンの発熱型雰囲気と鉄の平衡関係*

長崎 久 弥**・小室 登***

On the Equilibrium Relations between Iron and Exothermic Atmospheres Converted from Propane.

Kyuya NAGASAKI and Noboru KOMURO

Synopsis:

Carburizing or oxidizing equilibrium relations between solid iron and exothermic atmospheres of CO-CO₂-H₂-H₂O system which were converted from a mixture of propane and air by partial burning through a catalyzer chamber were studied by thermodynamic calculations and chemical analysis. The results obtained were summarized as follows.

In the converted atmospheres, CO₂ and H₂O contents were increased and CO and H₂ contents were decreased by raising the mixing ratio of air to propane at a constant temperature. After heated with iron, CO and H₂O contents in an atmosphere converted at constant air ratio were increased and CO₂ and H₂ contents were decreased by raising heating temperature so as to approach the equilibrium condition of water-gas reaction. The calculated values of CO/CO₂ ratio in the exothermic atmospheres in equilibrium with iron were approximately in good agreement with the experimental values obtained from analysis of effluent gas from the heating furnace.

The carbon potential of the single phase, either ferrite or austenite, in exothermic atmospheres was decreased by raising the ratio of air to propane and by increasing temperature at a constant air ratio. In general, the carbon potential of iron in exothermic atmospheres was very low.

It was found that oxidation of iron in exothermic atmospheres converted at an air ratio higher than 16-17 (when cooled at 18° after converted at 1000°) was nearly independent of heating temperature in the range between 800°C and 1000°C.

I. 緒 言

メタン、プロパンあるいはブタンのような比較的低級の気体飽和炭化水素に適量の空気を混合して部分燃焼し、その燃焼熱によつて CO-CO₂-H₂-H₂O 系混合ガスに分解変成した発熱型雰囲気は高温の鉄鋼に対し還元性の範囲では脱炭作用がいちじるしい¹⁾。したがつてこの雰囲気は普通低炭素鋼および脱炭防止を要しない高炭素鋼の無酸化加熱をはじめ、白心可鍛鑄鉄の無酸化脱炭²⁾、鉄系粉体の還元および焼結³⁾に適する。また完全燃焼に近い空気比をもつて変成したこの雰囲気は銅の光輝加熱

に利用され⁴⁾、さらに CO₂、H₂O を吸収乾燥により除去した N₂ を主成分とする不活性ガスは鉄鋼の熱処理に広い用途がある。

この報告は一般にもつとも入手と取扱いの容易なプロパンを原料とした発熱型雰囲気の平衡組成および雰囲気中における鉄の酸化あるいは浸炭反応の平衡関係を化学熱力学的に計算して平衡図を作成し、その結果を 2, 3 の実測値と比較検討したものである。

* 昭和34年4月本会講演大会にて一部発表

** 東京工業大学 理博

*** 東京工業大学