Table 3. Relation between heat-treatment temperature and holding time.

Specimen No.	Hardness (V. P. H. load 10kg)				Holding time (h)	$T_{1/e}$ (°K)
	As cold-drawn	Recry-stallized	Difference	$t_{1/e}$		
A	194	112	82	142	0·5 1·0 2·0 4·0	936 923 912 900
B	210	115	95	150	0·5 1·0 2·0 4·0	899 887 876 863
C	238	122	116	165	0·5 1·0 2·0	857 848 834

Table 4. Action energy and frequency factor.

Specimen No.	Action energy (cal/mol)	Frequency factor (mn^{-1})
A	98,000	$2·69\times10^{21}$
B	90,000	$2·58\times10^{20}$
C	92,000	$1·00\times10^{21}$

顕微鏡組織の観察結果より，再結晶後のフェライト粒は，断面圧縮率の大きいほど小さい．また900°C での焼準組織は，再結晶組織と比較してフェライト粒は細いが，断面圧縮率 46·2% の場合には，焼準組織との間にあまり差は認められない．A_1～A_3 間で焼鈍した場合の組織は，パーライトが細かくきれぎれになつた組織を示しており，フェライト粒界には紐状セメンタイトが析出している．

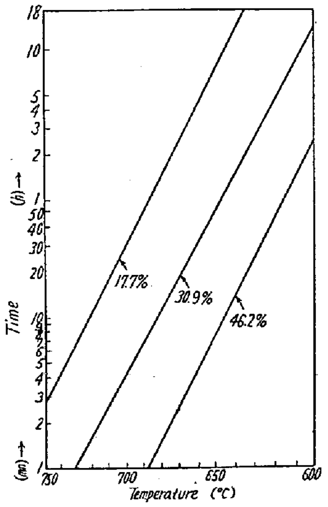

Fig. 1. Relation between heat-treatment temperature and holding time in recrystallization.

IV. 結　　論

1. 再結晶に要する活性化エネルギーは，約 90,000 cal/mol であり，各断面圧縮率別の焼鈍時間と焼鈍温度との間の定量的関係をえた．

2. 再結晶終了温度は断面圧縮率の大きいほど，また保持時間の長いほど，低くなる．また断面圧縮率の大きいほど，再結晶終了後のフェライト粒は小さく，したがつて機械的性質は改善される．

3. パーライトの分裂した組織は A_1～A_3 間で一定時間加熱保持した後空冷したものに現われる．その場合，フェライト粒界には紐状セメンタイトが析出している．この紐状セメンタイトが析出した組織は，引張強さ伸びなどは，焼準組織のもの，再結晶組織のものと比較して殆んど差違は認められないが，クリープ強度，衝撃値が相当低下することが他の研究者の結果より考えられるので，この範囲で熱処理することは望ましくない．

(98) プロパンの発熱的変成雰囲気による白心可鍛鋳鉄の脱炭について

東京工業大学　理博　長崎久弥・○小室　登

On the Decarburization of White Heart Malleable Cast Iron in the Exothermic Converting Atomsphere of Propane.

Kyūya Nagasaki and Noboru Komuro.

I. 緒　　言

白心可鍛鋳鉄の脱炭にはもつぱら酸化鉄が脱炭剤として使用されているが，還元鉄の焼結固着，表面脆弱層の発生などの欠点がある．酸化鉄の代りに CO_2 あるいは H_2O のような強脱炭性ガスを含有する適当な組成の還元性雰囲気を炉内に送入すれば，このような欠陥のない鋳肌のままの無酸化脱炭焼鈍が可能なわけである．

この研究は比較的入手が容易で安価な純プロパンをガス源に選び，これに適量の空気を混合して不完全燃焼せ

しめた生成ガス，すなわち発熱的変成雰囲気をもつて白心可鍛鋳鉄の無酸化脱炭を検討したものである．

II. 試　　料

Table 1 に白銑試料の組成を示す．試料は10×10mm角に鋳造後，長さ 20mm(約 15g)に切断し全面を研磨した．

Table 1. Chemical composition of the specimen (%).

C	Si	Mn	S	P
3·15	0·85	0·29	0·18	0·02

III. 実験装置と方法

実験装置はガス変成炉，試料加熱炉その他からなる．ガス変成炉は環状炉内に垂直に固定した内径 30mm の石英管変成筒の中央に多孔質耐火煉瓦粒を硝酸ニッケル溶液に浸漬し，乾燥後焼成した Ni 分約 3% を担うニッケル触媒を約 50g，高さ 100mm 充塡した．一方純度 98% のプロパンを 50cc/mn 一定としこれに適量の乾燥空気を混合し，上記触媒層の直下にその先端が位するように設置したバーナーに圧送して燃焼せしめた．発熱型変成の場合の燃料と空気の混合比は燃焼範囲にあるから理論的には充分な保温状態では着火後，自己の燃焼熱によつて変成炉内を混合比に依存する燃焼温度に保持できるわけである．しかしこの場合のように変成炉の熱容量に比べて送入ガス量が僅少であつて，発生熱量が発散熱量よりも過少であれば正常着火はもちろん触媒層を混合ガスの発火点以上に維持できないから燃焼継続は不可能である．従つて変成筒は外熱し触媒層を約 1000°C に保持した．変成ガスは逆反応を阻止するよう上部にて急冷し，さらに 18°C の水分分離器にて水蒸気を約 2% 飽和するように調節後，所定の流量にて試料加熱炉に送入した．比較のための湿潤水素は約 40°C の湯槽を通し約 4% の水蒸気を飽和させた．

IV. 実験結果と考察

通常の発熱的変成雰囲気は CO-CO_2-H_2-H_2O 系混合ガスに属するから，まずこの系気相と鉄の平衡関係およびプロパン変成雰囲気の平衡組成を明確にした．

この系雰囲気と鉄の平衡は次の (1)～(4) に要約できる．

$$C\ in\ Fe + CO_2 \rightleftarrows 2CO \quad C\ in\ Fe = C\ or\ Fe_3C \quad \cdots\cdots(1)$$

$$Fe + CO_2 \rightleftarrows [FeO] + CO \quad Fe = \alpha\ or\ \gamma \cdots(2)$$

$$3Fe + 4CO_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4CO \quad [FeO] = \text{ウスタイト} \cdots\cdots(3)$$

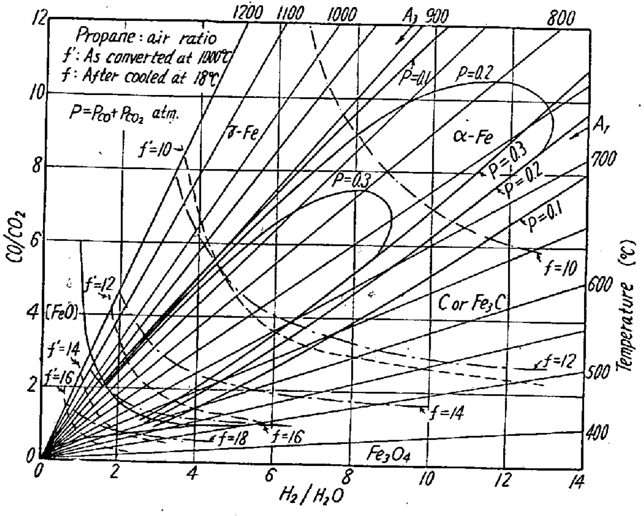

Fig. 1. Equilibrium diagram of Fe-CO-CO_2-H_2-H_2O system and gas composition of exothermic atmosphere converted at various propan-air ratio. (Calculated result)

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \quad \cdots\cdots(4)$$

気相は常に（4）平衡に支配されるから各反応の既知Kpから各安定相と平衡する気相組成を算出できる．Fig. 1 は計算結果および Fe-C 系を総合して作成した平衡図である．O点からの放射線は各温度における（4）反応の Kp を CO/CO_2, H_2/H_2O 軸に図示した等温線，実線は各安定相の存在境界を示す．（1）平衡のみは気相圧の函数であるがプロパンの発熱的変成雰囲気のPは $P_{CO}+P_{CO_2} \fallingdotseq 0{\cdot}15 \sim 0{\cdot}2$ atm である．

プロパンと空気の反応は結果的に次の 2 式で示せる．

$$C_3H_8 + 7{\cdot}14\ air \rightarrow 3CO + 4H_2 + 5{\cdot}65\ N_2 + 48{\cdot}7\ kcal \quad \cdots\cdots(5)$$

$$C_3H_8 + 23{\cdot}8\ air \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 18{\cdot}8\ N_2 + 484.7\ kcal \quad \cdots\cdots(6)$$

プロパン 1 容に対する空気容の混合比を f で表わせば N_2 を除く反応生成物は $f=7{\cdot}14$ で CO, H_2, $f=23{\cdot}8$ で CO_2, H_2O のみで完全燃焼に相当する．この間では f の変化に応じて両反応が起り，各成分間には常に(4)反応が行われる．しかし変成反応の過程はまず（6）の燃焼が起り，次いで生成 CO_2, H_2O が残余の C_3H_8 により還元される．ニッケル触媒はこの還元反応を促進する．プロパンの空気中における燃焼範囲の上限は $f \fallingdotseq 9{\cdot}5$ に相当するから理論的には $f=9{\cdot}5 \sim 23{\cdot}8$ を発熱型，$f=7{\cdot}14 \sim 9{\cdot}5$ を吸熱型と区別するのが妥当である．前掲平衡図に併記の点線 f' は 1000°C における変成ガスをそのまま，また鎖線 f はこれを一度 18°C に急冷し凝縮水分を除去した後の各混合比における温度と生

成雰囲気の CO/CO_2, H_2/H_2O 関係を示す計算値である．この図に明らかなようにこの系雰囲気は CO/CO_2, H_2/H_2O のいずれか一方を知れば他方は（4）平衡により決まる．多量の水蒸気は室温において分離するから一般に CO-CO_2 の方が正確に分析測定できる．

変成雰囲気の平衡組成を確認する目的で 950°C，f＝10〜18，f＝14，600°〜1000°C にて流動法により炉内ガスの CO_2, CO を分析せる結果は計算値と近似的に一致し，この範囲において（4）平衡は割合よく成立する．またこの系雰囲気の（1）反応による α あるいは γ 相の平衡炭素濃度は気相組成が［FeO］の境界に近く，かつ高温ほど低い．0·2 mm 厚の軟鋼板で測定の結果は f＝14，950°C で 0·02₈%C，湿潤水素は 0·00₂%C である．

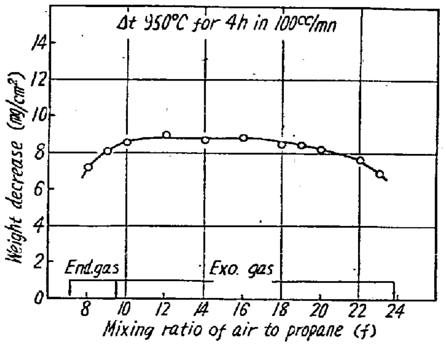

Fig. 2. Relation between mixing ratio of air to propane and weight decrease.

Fig. 2 は混合比と生成ガス中における白銑の重量減少の関係である．f＝10 以下では表面炭素濃度が急に高くなるので脱炭量は減少するが，10〜17 範囲では表面炭素は全体に非常に低く，拡散濃度差は殆んど変化ないから大体一定である．（2）平衡の計算値は 950°C で f≒16 であるが f＝17〜18 以上で［FeO］が生成し脱炭と同時に酸化が起り，重量減が少くなり，f＝23·8近くなると（3）反応が起りこの傾向を増す．

Fig. 3 は脱炭量におよぼす時間，Fig. 4 は温度の影響である．$W/A-\sqrt{t}$ の関係は約 10 時間以上で直線関係より脱炭が減じ，黒鉛化が始まる．また $\log W/A-1/t$ の関係は 900°C の上下で別の直線となるが 1000°C 以上では下側に偏し黒鉛化が顕著となる．湿潤水素は若干脱炭量が多いがこれは脱炭反応の迅速なためであろう．共晶セメンタイトが分解して黒鉛になるとオーステナイトに難溶となり，結局炭素の拡散距離が増大する結果脱炭が緩慢となる．試料の手前に別の白銑を置くと脱炭により雰囲気組成が（1）の CO 側に変化するので著しく脱炭が阻害される．これに打勝つためには当然ガス流量を増大しなければならないが経済的には f' で示す水分を分離しない弱酸化性ガスの使用が有効である．

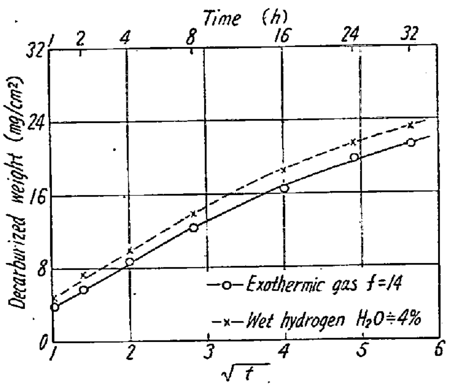

Fig. 3. Relation between square root of time and decarburizing weight.

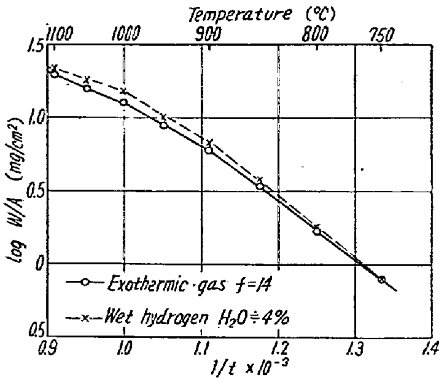

Fig. 4. Relation between reciprocal temperature and logarithmic decarburizing weight.

V．要　　約

1）以上の結果を要約すると Fe-CO-CO_2-H_2-H_2O 系とプロパンの発熱的変成雰囲気の平衡関係をガス分析，炭素分析により検討し計算結果と近似的に一致することを確認した．

2）白銑の脱炭は空気混合比の広い範囲で余り変化ない．

3）長時間，高温度では黒鉛化が起り脱炭が緩慢となる．

4）湿潤水素は変成ガスよりも脱炭量が多いが，白銑の黒鉛化は前者の場合に幾分遅い程度で大差ない．

---

(99) 高クロム鋳鉄の熱処理的性質について

日立製作所，亀有工場　清　水　貞　一

Heat Treatment of High-Chromium Cast Irons.

Teiichi Shimizu.