

# 木炭の冶金反應に關する物理化學的研究 (第 4 報) 半水性ガスと鋼との反應\*

内 田 莊 祐\*\*

Sôsuke Uchida : On the Physico-Chemical Research of the Metallurgical Reaction of Charcoal (4th Report). On the Reaction of the Steels with Semi-Water Gas. The reaction of the steels with Semi-water gas produced by the combustion of charcoal in wet air were investigated, especially, on the bright heating and carburizing of steels, and the following results were obtained: (1) The curve of oxydation and reduction of Fe was plotted with the straight line in the equilibrium diagram of CO/CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O of semi-water gas. (2) These gases had strong carburizing power for steels when CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were small or removed. (3) When these gases was including their carburizing compositions were heated at a low temperature, soot was deposited by the following reaction in order to reach the equilibrium state at its temperature.



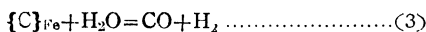
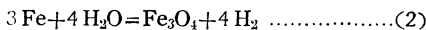
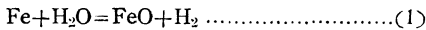
(Received November 1<sup>st</sup>, 1951)

## I. 緒 言

木炭の燃焼生成ガスと鋼との反應のうち乾燥空氣による場合、すなわち CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系 ガスについてはすでに報告した<sup>(1)</sup>がこのガス系では CO<sub>2</sub> を除いても滲炭性は弱く、CO<sub>2</sub> が存在すれば著しく脱炭性となることを確めた。また濕潤空氣による木炭の燃焼反應、いわゆる半水性ガス反應の平衡組成の計算結果を報告<sup>(2)</sup>したが、今回は實際に種々の割合の空氣と水蒸気との混合ガスで木炭を燃焼して製造した半水性ガスと鋼との反應を光輝熱處理ならびに滲炭の立場から検討した結果を報告する。

## II. 半水性ガスの鋼に對する反應の理論的考察

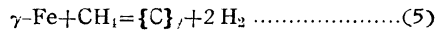
實際に製造した半水性ガス中には H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> が含まれているのでこれらは個々にあるいは相関連して鋼と反應する。このうち H<sub>2</sub> は高温では鋼中の C と作用して CH<sub>4</sub> を生成し脱炭作用を行うが完全に乾燥した場合は作用しない<sup>(3)</sup>。H<sub>2</sub>O は鋼に對して強い酸化性であり、また鋼中の C と反應して脱炭作用を営む。すなわち



光輝熱處理で問題となるのは主として(1)あるいは(3)である。(1)反應は H<sub>2</sub> が共存すれば酸化反應は弱められ、さらに防止出来る。平衡状態ではつぎの關係がある。

$$K_1 = P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots(4)$$

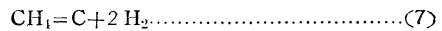
CH<sub>4</sub> は滲炭反應を行う、すなわち



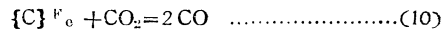
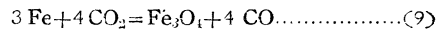
これは平衡状態ではつぎの關係がある。

$$K_5 = P_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{CH}_4} \dots\dots\dots(6)$$

しかし高温では不安定で次式のような分解が起り、煤を析出する。



CO<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O と同様に酸化、脱炭性がある。すなわち



光輝熱處理では(8)、(10)が主として重要である。平衡状態(8)はつぎの關係がある。

$$K_8 = P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots(11)$$

ここに K<sub>1</sub>, K<sub>8</sub> は平衡定数である。(1)、(8)反應は共に全壓の影響を受けない。CO の滲炭性はすでに述べた<sup>(4)</sup>。N<sub>2</sub> は特殊鋼でない限り鋼の熱處理温度ではほとんど影響しない。上述と Fe と H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> の關係は直接 Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系, Fe-CO-CO<sub>2</sub> 系および Fe-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 系の關係を表わす。Schenk<sup>(5)</sup>はこれらを基礎として Fe-CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の酸化還元曲線を作り、また Neumann<sup>(6)</sup> はさらに CH<sub>4</sub> の存在する一部組成の平衡を論じているが完成したものとは言えない。ここでは光輝熱處理の立場から半水性ガスの平衡圖に酸化還元曲線を作り、無酸化性および滲性を實驗的に確めた。

## III. 半水性ガスの鋼に對する酸化還元曲線

H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> の鋼に對する酸化性はそれぞれ H<sub>2</sub>, CO の

(5) H. Schenk, Physikalische Chemie des Eisenhüttenprozesse, Bd. 1.

(6) G. Neumann Arch. Eisenhüttenwes., 14(1941) 479.

\*\* 東京工業大學河上研究室

\* 1949年4月東京大會に發表

(1) 河上, 内田, 本誌, 15(1951), 471.

(2) 著者, 本誌, 前掲論文.

(3) 河上, 染野, 本誌, 14(1950), 30.

(4) H. M. Heyn, Metal Progress, 52(1947), 232.

存によつて抑制される。すなわち(4),(11)において  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ ,  $P_{CO}/P_{CO_2}$  がその温度の  $K_1, K_8$  よりも大きい場合には酸化反応は起らず還元反応が行われる。この  $K_1, K_8$  は共に全圧が影響しないから前に記した半水性ガスの平衡

あるがガス相互間の作用で副生されている。上述のガス組成と試料を用いて処理温度を  $850^\circ, 950^\circ$ , 処理時間を3時間として重量変化と滲炭深さを測定した。

## 2. 実験結果

### (1) 滲炭性に対する湿潤度の影響

Fig. 2 のガス組成で  $850^\circ, 950^\circ$  に3hr 処理した場合の重量増加量を空気-水蒸気比に對して圖示すると Fig. 3, 4 のようになる。Fig. 3 は  $950^\circ$ , Fig. 4 は  $850^\circ$  の結果である。これより空氣に水蒸氣が加わり、生成ガス中に  $H_2, CH_4$  が増加すると滲炭性は著しく増加する。とくに水

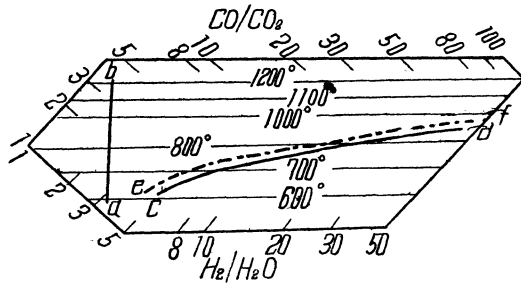


Fig. 1 Equilibrium Diagram of Fe and Semi-Water Gas at the Range of Oxidation and Reduction of Fe.

圖に記入することが出来る。Fig. 1はその平衡圖で横軸は  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ , 縦軸は  $P_{CO}/P_{CO_2}$  を對數目盛で表わし、直線  $ab$  は酸化還元平衡線である。この  $K_1, K_8$  の値は Schenck<sup>(6)</sup>の數値を用いた。すなわちかような兩軸をとることによつて簡単な直線で酸化、還元域を區分することが出来る。直線  $ab$  の右區域は還元域で酸化鐵は還元され、鋼は酸化をうけない故鋼の光輝熱處理が可能である。直線  $ab$  の左區域は酸化域で鋼は酸化をうける。cd, ef 曲線は空氣對水蒸氣比が 0.1 または 0.9 の平衡曲線を表わしている。この平衡圖で平衡組成は  $ab$  直線と交わらないため平衡組成では各温度で酸化は起らないわけである。しかし鋼は(3)あるいは(10)によつて脱炭あるいは滲炭反應が起る。

## IV. 半水性ガスによる鋼の滲炭實驗

このガス系の酸化還元平衡は簡単に圖的表現が可能であるが、滲炭脱炭反應は(5),(10)によりいずれも全圧が影響するので理論的な平衡圖は現在は困難である。こゝでは實際に製造した半水性ガスと鋼との反應をとくに滲炭、光輝熱處理の立場から検討した。

### 1. 實驗方法

試料と實驗裝置は第2報<sup>(1)</sup>のものを用いた。試料は含炭量が0.83%, 0.48%および0.12%の鋼を用い、實驗裝置はガス發生爐の直下に水蒸氣發生器を加えた。この發生器を一定温度に保持し、その中に空氣を送り込み一定湿度を與えてたぐちに發生爐に入れた。空氣の濕潤度は發生器中に長時間滞在すればその温度の露點を示すわけであるが流速のある場合には幾分これより低下する。

ガス組成は種々の濕潤空氣を  $1,000^\circ$  に保持した發生爐に送り、Fig. 2 に示す組成を得た。これらの組成は従来の實驗値より著しく  $CO_2$  量が少ないが平衡組成よりも大きく、ほぼ  $900^\circ$  の平衡組成である<sup>(2)</sup>。これらは木炭の種、接觸時間、促進劑の有無などによつても異なる。またかような高温では  $CH_4$  はほとんど存在し得ないはずで

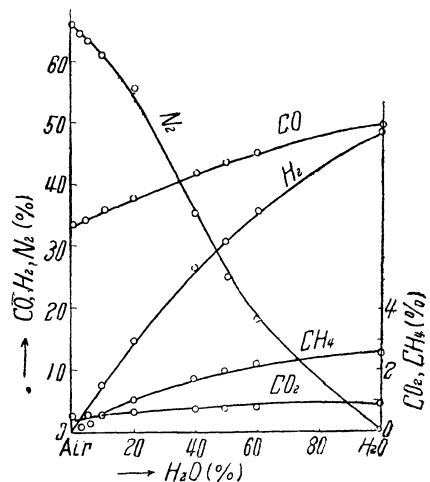


Fig. 2 Gas Composition of Semi-Water Gas which Produced by the Combustion of Charcoal with Various Ratio of  $H_2O$  and Air at  $1000^\circ$ .

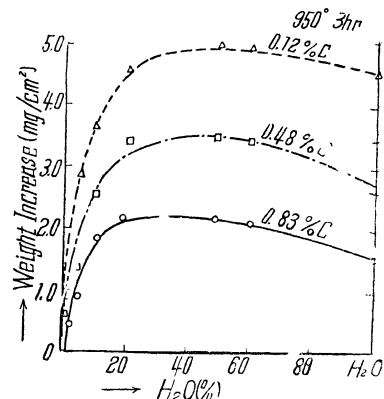


Fig. 3 Relation between the Carburization of Steels and Semi-Water Gas (produced by the Combustion of Charcoal with Various of Ratio of  $H_2O$  and Air.), at  $950^\circ$ , 3hrs.

蒸氣が 20%，すなわち H<sub>2</sub> が 15% まではその増加が急激である、この場合の最大滲炭量は水蒸氣が 50% 加わつた附近にあり、乾燥空氣の場合における同一條件の滲炭量に比べて 850° で約 3 倍、950° で約 6 倍である。さらに水蒸氣が増加すると反つて滲炭性を減少するが、これは CO<sub>2</sub> 量が増加するからである。(この場合はいずれも H<sub>2</sub>O は除いた。)

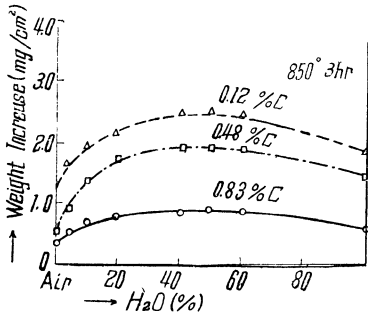


Fig. 4 Relation between the Carburization of Steels and Semi-Water Gas (Produced by the Combustion Chscoal with Various Ratio of HO and Air) at 850°. 3hrs.

上の實驗結果を滲炭増加量對含炭量曲線で表わし、これより準平衡炭素濃度を求めれば Fig. 5 A のようになる。この場合も濕潤度が 20% までは急激に増加するがそ

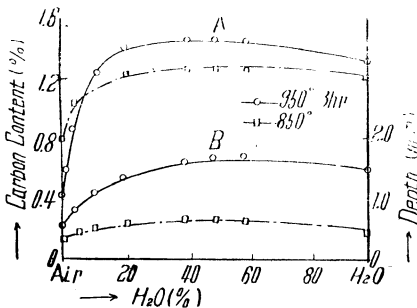


Fig. 5 Relation between the Carburization (Meta-Equilibrium Carbon Content and Depth of Carburization) of Steels and Semi-Water Gas.

れ以上ではほとんど變化しないで Austenite 中の飽和炭素濃度(%)に近しい。すなわち強滲炭性ガスによつても短時間では飽和量より含炭量が増加するのは困難であることが知られる。Fig. 5 B は 0.12% C 鋼の 850°, 950°, 3 時間處理による滲炭深さを表わす。滲炭深さは滲炭増量とは同様の關係にあり、その最大量は 850° で 0.63 mm, 950° で 1.60 mm を示す。

(2) H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の影響

半水性ガスの組成は發生爐の溫度が低い場合には CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が増加するがこれらの鋼の滲炭性におよぼす影響を

検討した。まず H<sub>2</sub>O の影響であるが濕潤空氣による 1,000° に加熱した木炭粒層の燃焼によつて生成した上述のガス中には幾分の未分解 H<sub>2</sub>O が殘存する。すなわち濕潤度が 50% では約 0.4%, 100% の場合には約 1.0% の H<sub>2</sub>O が含まれていた。濕潤度が 50% まではこの H<sub>2</sub>O を除去しないでも滲炭量には影響しないが 100% の場合には滲炭量は減少する。すなわちこの系では微量の H<sub>2</sub>O は滲炭性に影響しないがある量を越えると急速に減少する。こゝではさらに多量の H<sub>2</sub>O を滲炭性ガスに故意に加えて影響を見た。Fig. 6 は濕潤度が 20% の場合の滲炭性が

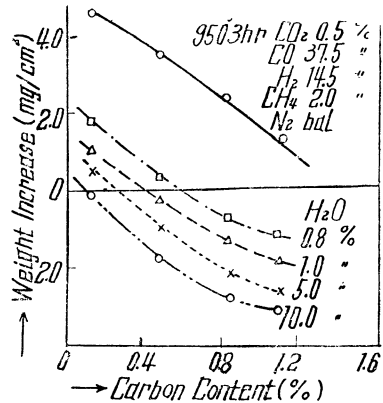


Fig. 6 Effect of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Carburizing of Steels by Semi-ter Gas.

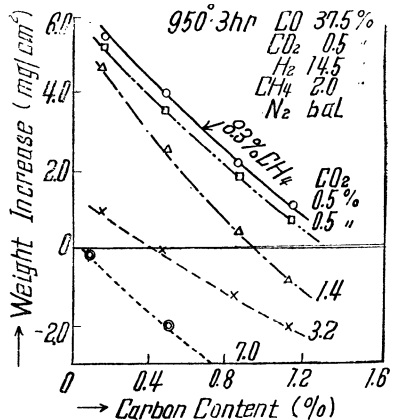
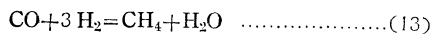
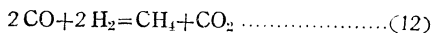


Fig. 7 Effect of HO in Carburizing of Steels by Semi-Water Gas.

スを用い、反應管の直前に水蒸氣發生器を備えつけて、このガスに種々の割合に H<sub>2</sub>O を加え、950°, 3 時間處理した結果である。最上端の曲線は H<sub>2</sub>O を除去してあるがこの場合に生成ガスのまゝでも同程度の滲炭量を示しその H<sub>2</sub>O 量は約 0.2% である。H<sub>2</sub>O がそれ以上増加すると急速に滲炭量は減少し、10% H<sub>2</sub>O の場合には 12% C 鋼も脱炭する。これ以上の H<sub>2</sub>O では酸化が起つた。このガス組成では 10% 以上の H<sub>2</sub>O が存在すると平衡状態で酸化域に入ることになる。この結果 CO/CO<sub>2</sub> 比が高くと H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 比が酸化域にあれば鋼は酸化を受ける。H<sub>2</sub> 量が

多い場合にはさらに多量の H<sub>2</sub>O が存在しても酸化は起らないので理論的にも実験的にもこのガス系による鋼の光輝加熱では H<sub>2</sub>O の妨害はほとんどない。つぎに CO<sub>2</sub> の影響は湿度 50% の空気により木炭粒層を 750°, 800°, 900° および 1,000° で燃焼して生成したガス中の H<sub>2</sub>O を除去したもので 950°, 3 時間処理して確めた。Fig. 7 はその結果である。この場合に CO<sub>2</sub> の變化に伴つて H<sub>2</sub>, CO も變るので厳密には CO<sub>2</sub> のみの影響ではないが CO<sub>2</sub> が増加すると急速に脱炭性となり、7.8% CO<sub>2</sub> では 0.12% 鋼も脱炭するに至る。950° における酸化開始の CO/CO<sub>2</sub> 比は Fig. 1 から 2.3 であることが判るが 7.8% CO<sub>2</sub> のこのガス組成では 3.4 であるので理論的にもいまだ還元域にある。この場合にもこの系では鋼は多量の CO<sub>2</sub> があつても酸化は起り得ないことが知られる。この 7.8% CO<sub>2</sub> のガスに H<sub>2</sub>O を 10% 加えて CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の共存の下で 950°, 3 時間処理を行つたが脱炭量が僅かに多いが酸化は起らなかつた。かように強い脱炭性ガスでは炭脱量は C の擴散速度によつて支配される。鋼中の C の擴散係数を 2.40 × 10<sup>-7</sup>(8) とし、試料を半無限固態とし、さらに表面 C 濃度を零とした場合の 950°, 3 時間処理による脱炭量は 0.83% C 鋼で 4.3 mg/cm<sup>2</sup>, 0.48% C 鋼で 2.5 mg/cm<sup>2</sup> となるのでこれ以上の脱炭は起り得ないから他の強力な脱炭性ガスが加わつても相加性は成り立たない。

圖中の最上端の曲線は湿度 50% の空気による 1,000° の木炭粒層の燃焼ガスを再び 400° に加熱した Ni 觸媒を通して CH<sub>4</sub> を製造したガスの滲炭性である。Ni 觸媒は軽石に NiNO<sub>3</sub> を吸収させ 40° に加熱し H<sub>2</sub> 氣流中で還元した。CH<sub>4</sub> は Ni 觸媒によつて CO と H<sub>2</sub> とから次の反應で製造される。



このいずれの反應が主に行われるかは觸媒や温度などによるがこの場合には CO<sub>2</sub> が 7.5% も存在したことから (12) が行われたものと考えられる。こゝでは CO<sub>2</sub> は可及的に除去したものについて行つた。CH<sub>4</sub> が増加すると滲炭性は増加するが表面 C 濃度がほぼ飽和 C 濃度附近にある場合には鋼中の C の擴散速度によつて 制限されるためとくに増加するとは言えない。この場合には 950° でも煤が析出する。また 3 時間処理で高 C 鋼は表面に graphite の析出が見られた。

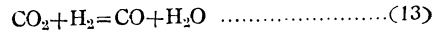
VI. 實驗結果の考察

1 強滲炭性について

このガス系の強滲炭性を示すのは主に CH<sub>4</sub> の存在によるのであるが空気に対する水蒸氣の添加量が少ない場合に急速に滲炭性が增加するのは CH<sub>4</sub> の外に H<sub>2</sub> が CO の滲炭性を促進するためと考えられる。前報<sup>(1)</sup>で CO の滲炭力は滲炭反應によつて生成した CO<sub>2</sub> のために弱められるが

(8) R. F. Mehl. J. I. M. E., 140 (1940), 279.

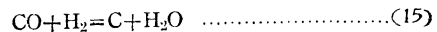
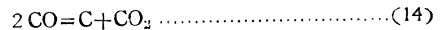
これを除去するか變形すれば滲炭力は増加することを明らかにした。従来も H<sub>2</sub> による CO の滲炭促進反應は認められている<sup>(9), (10)</sup>がその理由は明らかでなかつた。著者の考えによればまず H<sub>2</sub> は分子が小さいので他のガスに比較して透過性が大きい、それ故滲炭反應によつて生成した CO<sub>2</sub> 層に容易に擴散し、CO<sub>2</sub> 濃度を低下する。つぎに H<sub>2</sub> はまた CO<sub>2</sub> と反應すると考えられる。すなわち



(13) は水性ガス反應である故その温度に相當する平衡に向う。この生成した CO は再び滲炭反應にあずかる。H<sub>2</sub>O は微量では影響がないがこれは CO<sub>2</sub> に比較して擴散速度が大きいから逸出も容易である。

2. 煤の析出について

この實驗中 950°, 3 時間處理の場合には鋼表面は光輝状態であるが 850°, 3 時間では水蒸氣量の多い場合には煤が析出する。この原因は CH<sub>4</sub> の分解と考えられるが CH<sub>4</sub> は高温ほど不安定であるから上の結果に反する。このガス組成は平衡組成の 900-920° に相當する<sup>(2)</sup>ので 850° の處理温度の場合にはその温度の平衡に近づくとする。すなわちつぎの反應が起る。



この反應によつて CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O を増加し、C を煤として析出する。H<sub>2</sub> は滲炭力を助長すると同時に煤の析出をも助長する。處理時間が長い場合、あるいは薄板を用いると容易に試料表面に graphite を析出するがこれは C 濃度が Acm 線以上になつた場合<sup>(11)</sup>でこゝで言う煤の析出とは異なる。

VII. 結 言

空氣と水蒸氣との混合ガスによる木炭の燃焼生成ガスと鋼との反應を光輝熱處理および滲炭の立場から検討して次の結果を得た。

- (1) この系の Fe に対する酸化還元曲線を H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-CO/CO<sub>2</sub> 平衡圖中に記入して直線關係で表わした。
- (2) CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の微量の場合にはこの系は強滲炭性である。
- (3) CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が増加すると急速に脱炭性となるが光輝状態は容易に保ち得る。
- (4) 滲炭性の増加は CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub> による CO の滲炭促進反應による。
- (5) 處理中反應管内に煤の析出が起るがこれはその温度の平衡に向うために CO が分解するためである。

終りに臨み終始御懇篤なる御指導を賜つた河上益夫教授に感謝の意を捧げます。なお研究費の一部は文部省科學研究費による。

(9) 柴田, 本誌, 2 (1938), 187.

(10) J. Pomey, *Chemie u Industrie*, 54 (1945), 23; 97.

(11) 藤, 本誌, 14 (1950), 1.