研 究

鋼材の光輝熱処理

足 立 彰*・山田新太郎*

Protective Gas Mixtures for Bright Annealing

Akira ADACHI and Shintaro YAMADA

When the steel, before galvanizing or painting, is treated with acid solution, the oxidized film or scale is usually very thin and uniform, which will be removed without difficulty. But the comparatively thick scale formed in the case of heat treatment of the steel is sometimes not so easy to be removed completely. Even a small fraction of oxidized area remaining on the surface will deteriorate the subsequent galvanizing or painting.

Therefore the best way to get the smooth surface is to prevent beforehand the formation of such undesirable thick scale during the course of heat treatment of the steel.

The existence of suitable gas mixtures in the treating furnace can efficiently prevent the formation of such scales and keep the surface of the steel quite bright without oxidizing, which simplifies the subsequent treatment such as galvanizing or painting.

The author studies the simple methods of producing various gas mixtures which prevent the coloration of the surface of the steel during heat treatment, such as the mixtures of air and propane gas or air and gaseous hydrocarbons produced by cracking or combustion.

I 序 言

鍍金、塗装を行う場合には其の前に普通酸洗が行われる。此の場合酸化膜が極く薄い場合には簡単にスケールは除去されるが、熱処理の際に出来た比較的厚い酸化膜は之を簡単にしかも一様に取除く事は困難で、若し僅かの部分にでも酸化膜が残留していると、その部分は鍍金しにくくなり又塗装しても密着性がよくない。其故鋼材を熱処理する際、適当なガス成分を有する炉内雰囲気中にて処理すれば、此の様な面倒なスケールを発生せず無酸化の光輝状態にて処理せられ、従つて爾後の諸工程が簡単になる。本研究に於てはプロパンガス及び軽油を用い簡単に何処でも此の光輝熱処理用ガスを発生させる方法について研究した結果を報告する。先づプロパンによる光輝ガスにより実験した結果につき、次いで軽油による方法について記す。

II プロパンによる方法

1. 光輝ガス発生装置及び実験方法

本実験に使用せるプロパンによるガス発生装置の図を第1図に示す。ポンペより出るプロパンガスの流量は減

圧弁を調整してその流量を加減する。空気は送風機により送りその流量はコックにて調整する。次に一定量のプロパンガスと空気とを混合器にて混合し之を触媒を充填せる変成炉へ入れる。変成炉内にて変成されたガスは直ちに水冷装置により冷却せられ、必要な場合にはモノエタノールアミンにてガス中の炭酸ガスを除き更にシリカゲルにより脱水した。

第1図 プロパンによる光輝ガス発生装置

1. プロパンポンペ	7. 変成炉
2. 送風機	8. 水冷器
3. 流量計(プロパン)	9. 点火灯
4. 流量計(空気)	10. 流量計
5. 混合器	11. 脱炭酸ガス
6. 点火灯	12. 脱水器

実験方法はプロパンの流量を 200 cc/min とし之に空気を 5 乃至 15 倍混合し、この混合ガスを変成した場合のガス組成をオールガットガス分析器及び露点計にて測定した。ガスの流量は 500 cc/min にて変成温度は 800°C、

* 大阪大学工学部

第2図 変成温度800°Cの場合空気とプロパンの混合比を変化させた場合のガス組成

第3図 変成温度900°Cの場合空気とプロパンの混合比を変化させた場合のガス組成

第4図 変成温度1000°Cの場合空気とプロパンの混合比を変化させた場合のガス組成

900°C, 及び 1000°Cである。次に空気とプロパンの混合比 13 : 1 の発熱式ガス, 7.5 : 1 の吸熱式ガスにより鋼の焼鈍を行つた。此の際ガス中の水分の影響による鋼の重量増減, 試料の顕微鏡組織及び表面状態を検討した。800°C, 1時間焼鈍後試料は炉中冷却を行つた。

2. 実験結果

(1) 空気とプロパンの混合比とガス組成

第2図に變成温度を 800°C に一定にし, 空気とプロパンの混合比を種々に変化させた場合発生ガスの組成を示す。混合比が増加するとガス中の CO_2 , N_2 は増加し, CH_4 , CO , H_2 は減少する。第3図は變成温度 900°C, 第4図は1000°Cにて變成した場合のガス組織を示す。

(2) 発熱式ガスによる焼鈍

第5図 発熱式ガスにより 800°C, 1時間焼鈍した場合焼鈍前後における種々な炭素鋼の重量増減

次に発熱式ガスと吸熱式ガスの両者により種々な炭素鋼を焼鈍した結果について記す。第5図は発熱式ガスを使用した場合ガス中の水分が試料中の炭素量に及ぼす影響を示している。此の図に於て焼鈍後試料の重量が減少しているのは脱炭を示し, 重量増加は滲炭を示している。発熱式ガスは空気とプロパンの混合比 13 : 1 にて之を 930°C にて變成して発生させた。此の場合のガス組成は次の如くである。

CO_2	CO	CH_4	H_2	H_2O	N_2
6.0%	12.8%	0.5%	12.8%	1.2%	bal

以上の組成のガスを搬送ガスとし之より水分を加減して焼鈍を行つた場合, 大部分の試料の重量は焼鈍後減少しているにも拘らず試料の表面は炭素量 0.5% 以下の試料は,

ガス中の水分量の如何によらず全部光輝状態で, これより炭素量の多い試料に於ては H_2O 量 1.2% の場合僅かに灰色に着色しているのが見られた。

煤は CH_4 量が少ないため全然発生せず又ガス腐蝕の現象もみられなかつた。顕微鏡組織を調べたが $-10 \times 0.00001 \text{ gr/cm}^2$ 程度の重量現少では脱炭層は見られず従つてこの発熱式ガスにより低炭素鋼の光輝焼鈍が可能である。

(3) 吸熱式ガスによる焼鈍

第6図に吸熱式ガスによる焼鈍結果を示す。此の吸熱式ガスは空気とプロパンの混合比 7.5 : 1, 變成温度 930°C, ガス流量 500 cc/min にて発生させた。そのガス成分は次の如くである。

第9図 間接法（分解変成法）により分解ガスと空気との混合比を変化させた場合のガス組成

第10図 直接法（燃焼法）による分解温度900°Cに於ける軽油送 入 量とガス組成の関係

定にした場合軽油の滴下量とガス組成との関係を第10図に示す。軽油送 入 量を増加すると発生ガス中のCO, H₂, CH₄は増加しCO₂, N₂は減少する。此のガス組成は触媒の種類により多少変化する。

以上軽油によるガス発生方法の2種類を比較すると、直接法（燃焼法）では一度の加熱により極く簡単に光輝ガスが得られるが軽油の送 入 量を大にした場合には触媒の活性度が変化し発生ガス組成が幾分変化するが軽油送 入 量が少ない場合には安定な組成のガスが得られる。間接法（分解変成法）では2回の加熱が必要であり又分解炉中にタール分が蓄積し操作が面倒であるが比較的安定な組成のガスが得られる。

IV 総 括

プロパンによる方法

1. プロパンに空気を混合して変成した場合空気の混合比を大にすると変成ガス中のH₂, CH₄は減少し, CO₂, N₂は増加する。

2. プロパン, 空気の混合比と変成ガス中の水分を調整することにより一定の carbon potential を得ることが出来る。

3. 発熱式ガス（空気混合比13）により低炭素鋼, 吸熱式ガス（空気混合比7.5）により高炭素鋼が光輝焼鈍

される。

軽油による方法

4. 直接法(燃焼法)により簡単に光輝ガスを発生させる事が可能である。

5. 間接法(分解変成法)により比較的組成の安定せるガスが得られる。

(昭和29年11月21日 本協会講演大会発表)

(1954・12・10 受理)

流電作用による金属表面の諸現象に関する研究(第7報)

クロム鍍金の陽極現象に関する考察

安 房 信 輝 *

Studies on the Phenomena on Metal Surface in Electrolysis (Report 7)

The Consideration on Anodic Phenomenon of Chromium Plating

Nobuteru AWA

The decomposition voltage in the operation of Cr-plating varies depending largely upon such factors as the kind of anode, the concentration and the temperatures of the plating solution used.

Pb or Fe is a practically ideal metal as an anode. The two metals, being different to some extent from Pt, are dissolved in the plating solution and also passivate themselves at a certain bath voltage. It is not easy to decide which of the two, Pb or Fe, is more preferable as an anode in practical electroplating as their behaviors are not exactly the same depending upon the condition of plating operation.

I 緒 言

陽極に不溶性の金属を用い鍍金液を電気分解して行う代表的な鍍金はクロム鍍金である。クロムの電着はクロム酸クロムを 2.0~2.5V 以上の浴電圧で電気分解して行われるため、水素(あるいは酸化クロム)の吸蔵を余儀なくされるが、硬度クロムやポーラスクロムを作る場合にはこれがかえって有効な現象になっている。

クロム鍍金に使われる不溶性陽極には鉛が多く利用され、ときには鉄を用いることもある。鉛と鉄をクロム酸クロムとの流電現象について考えてみると相対的には非常によく似ていると思われるが、一定浴電圧における電流密度や侵蝕性などを詳しくしらべてみると必ずしも一致しているとは云えない。この報告は、クロム鍍金に関する研究の中より白金、鉛、及び鉄を陽極としてクロム酸クロムを電解したときの流電現象の変化をいろいろに試験したものの一部である。

II 実験方法

無水クロム酸(特級品)の各種の濃度液 100cc に硫酸(S.g. 1.84)を 0.1, 0.3, 0.5g というように 2.1g まで加え、その都度白金線を両極にして 3V にて電圧を一

* 日本大学工学部工業化学科教室

定に保つて40分間ちかく電解し、陰極に生ずる水素でクロム酸の一部を還元してクロム酸クロムを生ぜしめ赤色液を褐色にしてからその各々を供試液とした。

供試液は全部で99種であり、無水クロム酸と硫酸の添加量による電流浴電圧曲線の変化を検べた。曲線は白金鉛及び鉄線の3電極により計297種を作った。槽は100cc容量のビーカー、供試線の直径は白金0.5mmφ、鉛と鉄は1.2mmφで浸漬深度は一様に50mmとした。

陽極と陽極は同種金属で極間距離は30mm、液温は恒温槽による二次的加熱で45±1°Cに保持した。

電源は6V・48AHの蓄電池である。

III 研究の結果並びに考察

① 白金線で分解電圧を測定するときの電圧上昇速度を平均速度で1V 当り1分として測定中の現象を観察すると、電解瞬時における2.1V では陽極にも陰極にも殆んど同時に瓦斯の発生が認められ、その頃から電流が急上昇する。2.1V は45±1°Cにおけるクロム酸の10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45及び50%を通じて殆んど共通した値であるのでクロム酸クロムの分解電圧は2.1Vと定められる。瓦斯発生は3~4Vになると一層急になる。

次にこの各々の供試液に所定の硫酸を加えクロム酸クロムを生成させてから、再び分解電圧を測定すると、最