

石灰窒素による鋼の表面硬化

(日本鐵鋼協會 第 11 回講演大會講演)

山田良之助¹⁾横山均次²⁾江川朗一³⁾

1. 緒言

工業的に鋼の表面を硬化する方法として従来最も廣く行はれてゐる方法は滲炭であり、窒化も亦近年漸く一般化しやうとしてゐる。滲炭に関しては古くより研究せられ、従つて滲炭剤の種類は極めて多い。然しその大多数は木炭を主として之に適當の滲炭促進劑を添加したものである。窒化は勿論アンモニア瓦斯によるものである。

石灰窒素は従来肥料として用途のあるものでその價格は低廉である。而もその成分中 $CaCN_2$ が主であるから、之を滲炭並に窒化の兩方面に利用出来れば有用な表面硬化劑が得られる譯で、本研究は石灰窒素の此の方面の利用價值を試験するために行つたものである。實驗材料は總て電氣化學工業株式會社の御好意により提供せられたものを用ひた。

上述のやうに本研究に於ては實用的見地から石灰窒素を試験するのが目的であるから、その分解溫度、分解生成物等を詳細に試験する勞を省いた。但し表面硬化劑として使用する可能性のあることは推測し得る所である。

2. 滲炭の實驗方法

凡そ新しい滲炭剤の滲炭能力を試験するには在來行はれてゐるものと比較研究するのが最も適切、簡便である。茲には此の意味に於て比較すべき在來の滲炭剤としては第 1 表に示す 5 種を採用した。石灰窒素は電氣學工業株式會

第 1 表

番號	滲炭劑
No. 0	松炭
No. 1	松炭 60%, 炭酸バリウム 30%, 炭酸曹達 10%
No. 2	Pearlite S
No. 3	松炭 85%, Surface hardening powder 15%
No. 4	松炭 60%, 炭酸バリウム 40%

社より提供せられたものの中には黒鉛を混入したものがあ

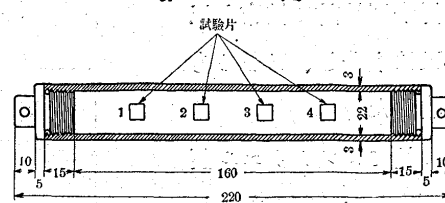
つたので、之等に対し種々の種類並に分量の滲炭促進劑を添加して約 20 種の滲炭剤を作つた。その中主なるものを擧げると第 2 表の如くである。

第 2 表

番號	新滲炭劑
No. 5	石灰窒素
No. 6	石灰窒素 50%, 黒鉛 50%
No. 7	石灰窒素 33%, 黒鉛 67%
No. 8	黒鉛
No. 9	石灰窒素 33%, 松炭 67%
No. 10	石灰窒素 50%, 松炭 50%
No. 11	石灰窒素 67%, 松炭 33%
No. 12	石灰窒素 50%, 炭酸バクウム 50%
No. 13	石灰窒素に微量の炭酸アンモニウムを添加せるもの
No. 14	石灰窒素 80%, 炭酸バリウム 20%
No. 15	炭酸曹達 20%
No. 16	炭酸カルシウム 20%
No. 17	炭酸バリウム 10%, 炭酸曹達 10%
No. 18	炭酸カルシウム 10%, 炭酸曹達 10%
No. 19	90% 炭酸カルシウム 5%, 炭酸曹達 5%
No. 20	85% 炭酸バリウム 5%, 炭酸曹達 10%
No. 21	90% " 5% " 5%

滲炭地金としては豫め 900°C に 1/2 時間焼鈍した 0.11 % 炭素鋼を用ひた。その硬度は截断面に於てロツクウェル硬度 B スケールで約 59 である。之を直徑 8mm 高さ 8mm に仕上げ、その表面を揮發油、ベンゼン等によりよく

第 1 圖



洗つてから 4 個宛第 1 圖に示すやうな鋼管の中になるべく等間隔を置いて入れその周圍に滲炭

劑を詰めた。石灰窒素は微細な粉であるから、之と比較のため No. 0~4 の滲炭剤も亦特に細粉のものを用ひることとした。尚鋼管中に詰込む滲炭剤の量は總ての場合に常に一定に保つやうに心掛けた。

滲炭溫度は 950°, 900° 及び 800°C の 3 種とした。滲炭時間は夫々の溫度に 0, 1/2, 2 及び 4 時間とした。之等の加熱條件を毎回常に一定に保つためには次の如き方法を

¹⁾ 東京工業大學、²⁾ 東京電氣株式會社

採つた。内徑約 80mm, 長さ 650mm の管狀電氣爐を豫め所要の加熱溫度よりも約 100°C 高い溫度に保ち、この中に上記の鋼管 4 個と熱電對の保護管とを挿入する。この場合鋼管は爐の中央、溫度約一の箇所に積重ねる。斯の如くして鋼管を挿入する時は爐の溫度は急激に降下し、一旦 300°C 位になるがその後再び徐々に上昇する。かくして所要溫度に達した時直ちに鋼管を爐外に取出した場合を滲炭時間零とし、その他の時間に對してはこの時以後その溫度に保つ時間を採つた。而して何れの場合にも

所要時間加熱を行つてから鋼管を爐外に取出したのである。以上の如くにして所要溫度に達する迄の加熱の條件と冷却の條件を可及的一定に保ち、單に加熱時間の影響を試驗することとした。溫度を一定に保つには自動溫度調節装置を用ひたが、實驗溫度の範圍内ではその變動は $\pm 4^\circ\text{C}$ であつた。又爐内溫度は溫度記録装置を用ひて記録し加熱の條件が一定になるか何うかを檢べた。又滲炭用鋼管は軟鋼製のものを用ひた故本實驗を始める前に最も効果的と思はれる滲炭劑をその内部に詰めて豫め滲炭を施し、本實驗に於て鋼管への滲炭が實驗結果に及ぼす影響を除外することとした。

試驗は前述の通り加熱前揮發油、ベンゼンを用ひて油脂その他をよく拭ひ去つてから之を秤量し、加熱後再び秤量してその重量差を求めた。この場合滲炭劑によつては試験片の表面に固着するものがあるから、之等に對して止むを得ず秤量前に綿布を以て軽く表面を拭ふか又は水洗し、又あるものは磨研紙を以て研磨した。

次に全部の試験片に就てロツクウエル硬度 (B スケール) を測定した。斯の如くして重量差と滲炭後の硬度とは 1 鋼管内 4 個の試験片に於ける結果の平均値をとつて結果とした。

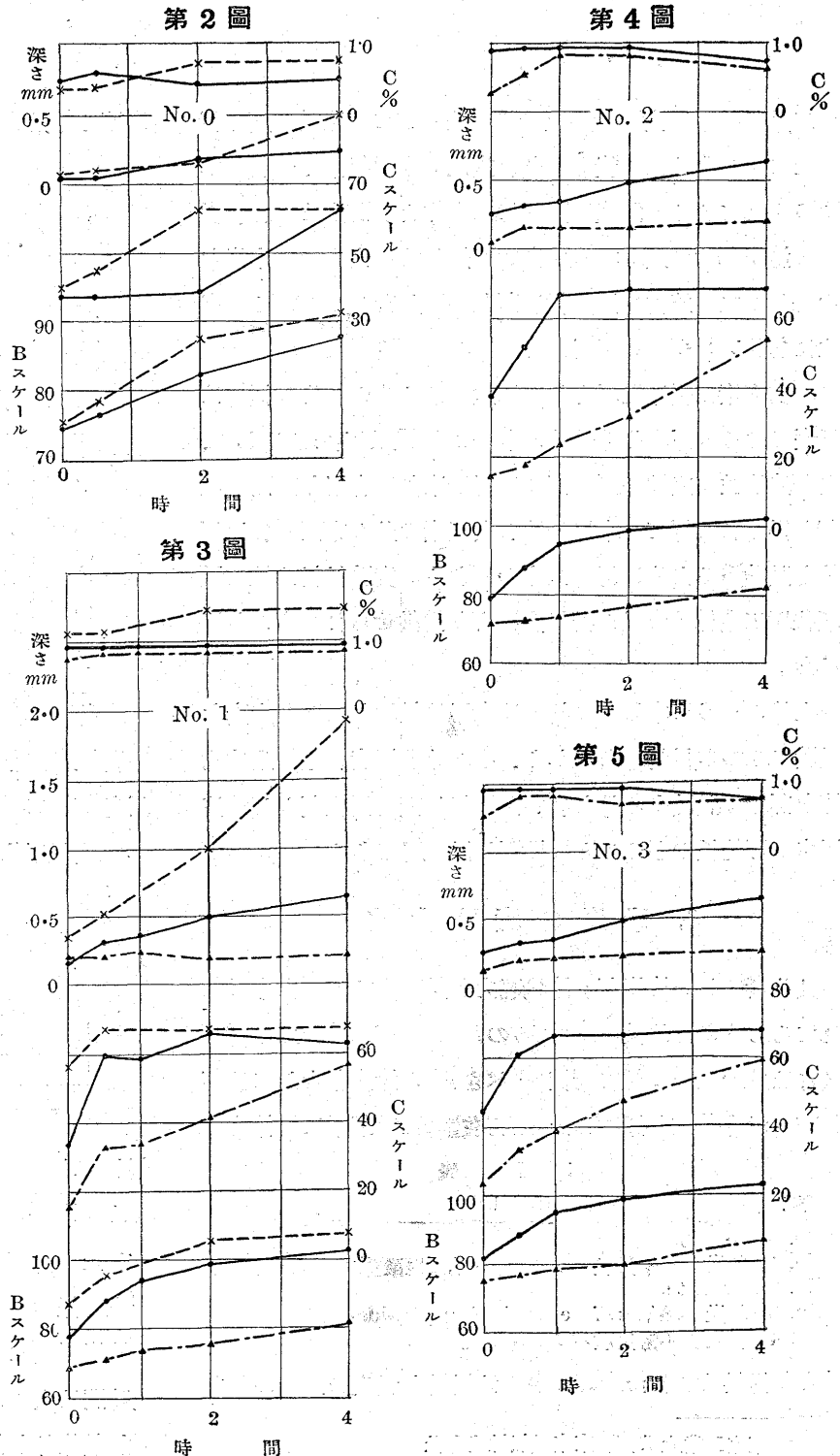
更に 4 個の試験片の中 No.2 をとり、周邊を崩さないため眞鍮の保護環を嵌めて高さ 3mm だけ研磨し去り、之を檢鏡して表面の炭素量並に滲炭の深さを測定した。

又 No.3 をとつて約 780°C から水焼入を行ひ、その硬度 (ロツクウエル硬度 C スケール) を測定した。

尚滲炭後の試験片の表面の状態は滲炭劑の種類によつて異なるために、試験結果を比較する場合には此點も考慮に入れることとした。

3. 滲炭の實驗結果

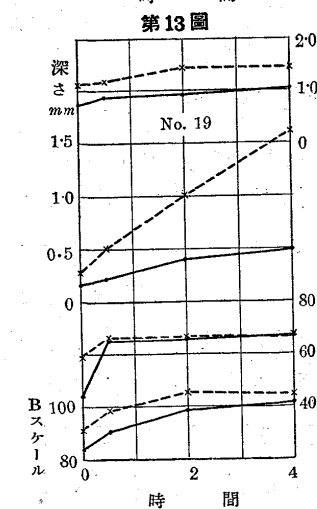
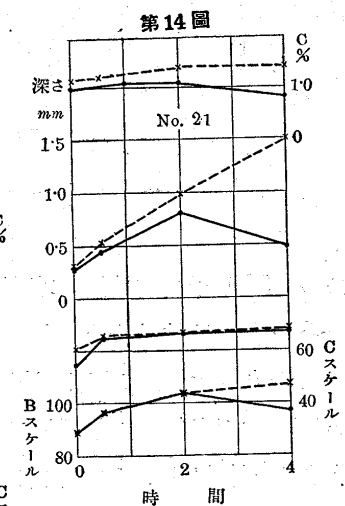
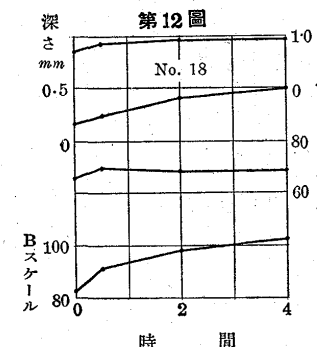
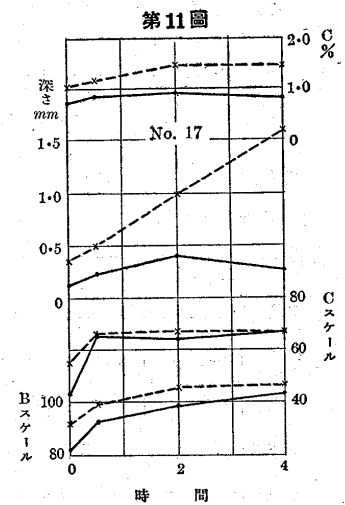
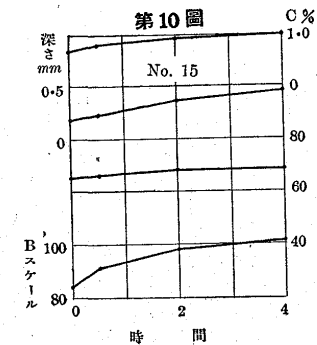
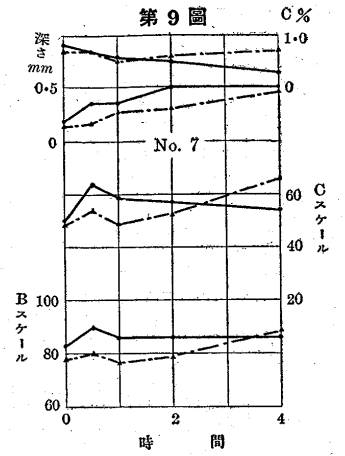
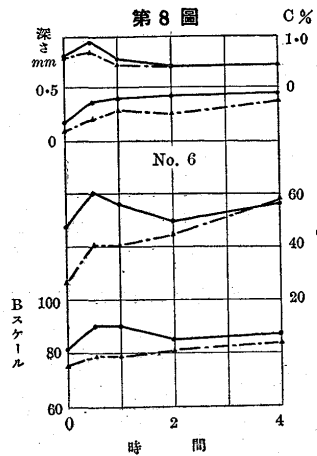
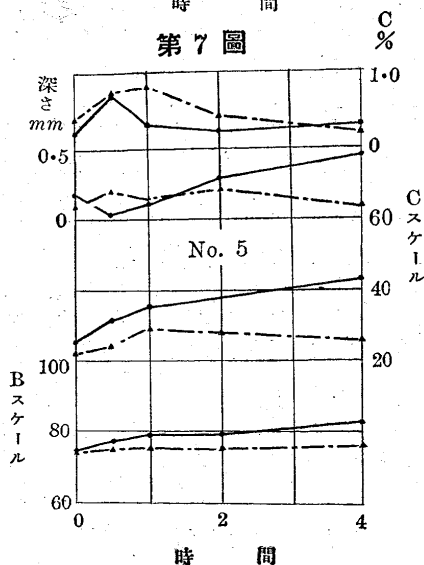
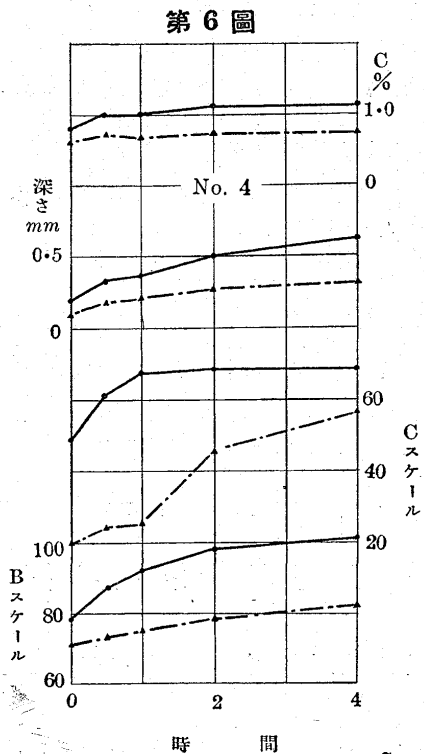
以上の如くして行つた滲炭の實驗結果の一部は第 2~14



圖に示してある。各圖に於ては滲炭時間を變化した場合の滲炭後の硬度(ロツクウェル B スケール)滲炭後焼入したものゝ硬度(ロウクウェル C スケール)滲炭層の深さ並に表面の炭素量が示してある。而して圖中×印は滲炭温度 950°, ●印は 900°, ▲印は 800° の結果である。第 2 圖滲炭劑 No.0 から第 6 圖 No.4 迄は在來の滲炭劑の結果である。No.0 は木炭のみよりなるものでその滲炭能力は餘り良好とは言ひ難いが、その他のものは總て優秀なる結果を示してゐる、第 7 圖 No.5 以下は石灰窒素系新滲炭劑で No.5~8 は滲炭能力は稍劣るが、それ以外のものは總て極めて優秀なる結果を示してゐる。

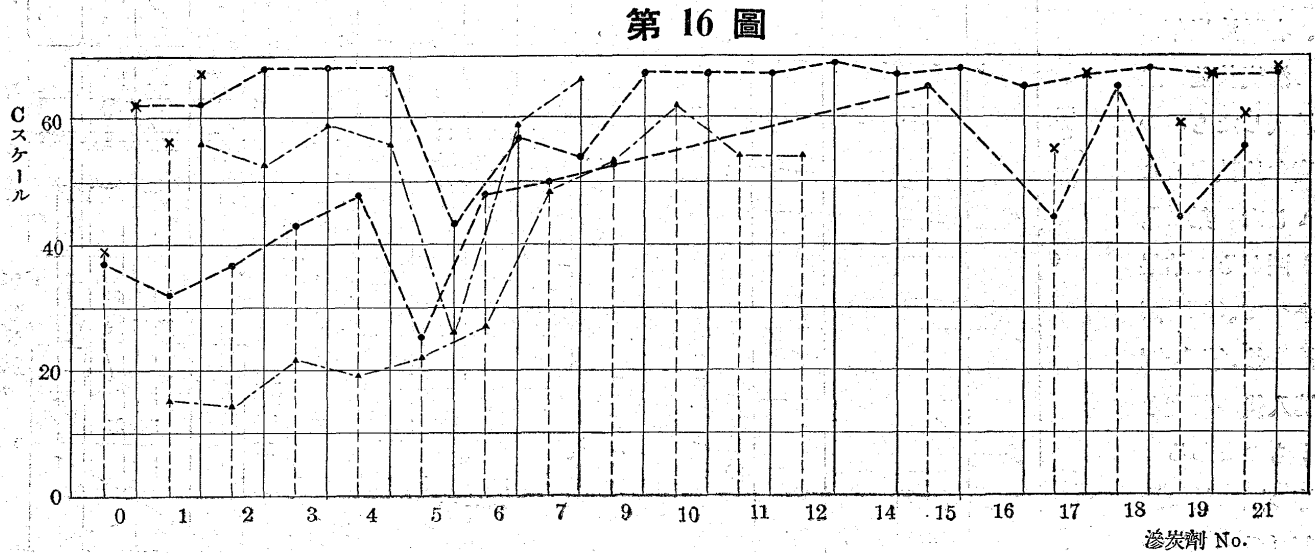
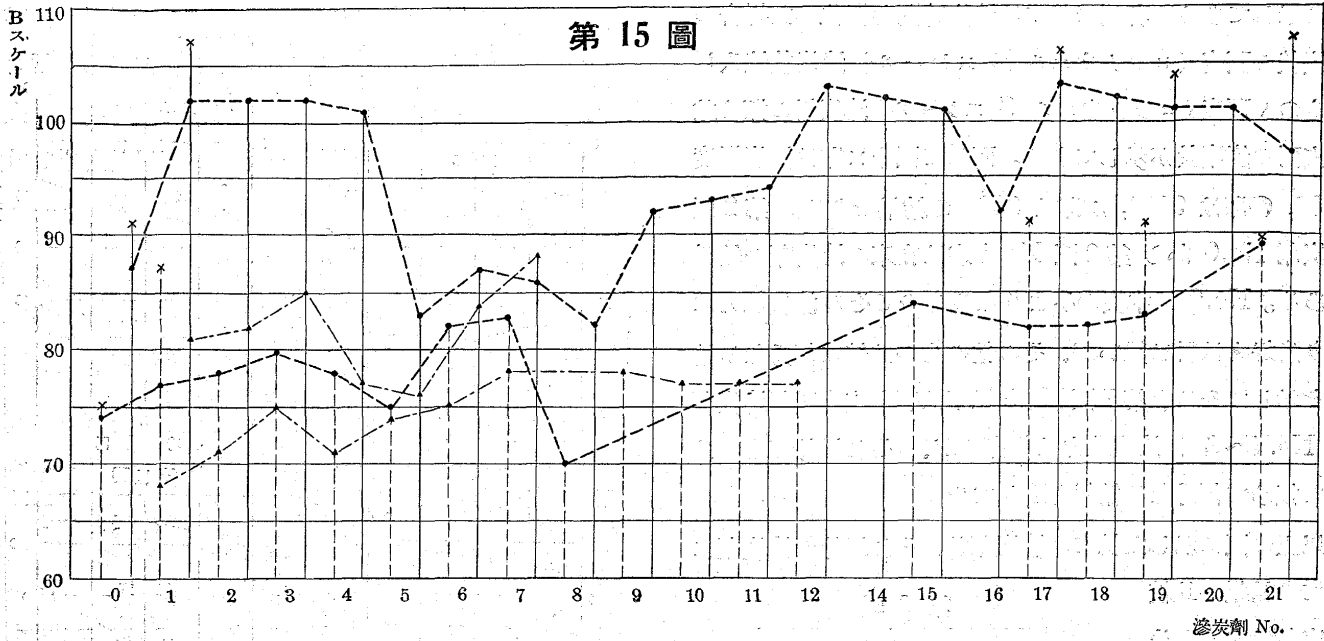
以上の圖に示した總ての滲炭劑並にそれ以外の滲炭劑に就ての結果の比較

を容易にするために、各種滲炭劑に就て滲炭後並に之を焼入したものの硬度を比較することとした。第 15, 16 圖がその結果であつて、第 15 圖は滲炭後、第 16 圖は焼入後の硬度を示すものである、之等の圖に於て滲炭劑の番號を横軸に並べ、硬度を縦軸にとつた。圖を簡単にするために各滲炭劑に就て加熱時間は 0, 4 時間の 2 種をとり、前者は點線、後者は實線上の縦線上に示すこととした。而して此の場合にも×印は滲炭温度 950°, ●印は 900° ▲印は 800° の結果である。又圖に



於ては等しい條件の實驗結果を鎖線で連いである。

先づ第 15 圖に於て 950° 加熱の場合に、實驗せられた新滲炭劑 No.17, 19 及び 21 は在來の滲炭劑 No.1 と同等の成績を示してゐる。特に零時間加熱の場合には優秀で



ある。900° 加熱の場合には特に 4 時間加熱に於ては No. 5~No.11 は結果は餘り宜しくない。No. 12~21 は良好なる結果を示して在來の滲炭劑と比較して何等遜色はない。而して零時間加熱に於ては No.8 を除き石炭窒素を含有する新滲炭劑は何れも在來のものに比較して遙に滲炭能力は大である。次に 800° 加熱の場合には實驗せられた新滲炭劑の數は僅少ではあるが、然しその中では 4 時間加熱の場合には No.6, 7 は特に優秀なる結果を示してゐる而して零時間加熱の場合には No. 5~12 は總て在來の滲炭劑よりは優れてゐる。

以上の實驗結果から判斷する時は新滲炭劑 No. 12~21 は比較的高溫度、長時間の滲炭の場合にはその滲炭能力は在來の滲炭劑と比較して同等であり、短時間の滲炭の場合には在來のものよりは優秀である。又新滲炭劑は比較的低

溫度、短時間の滲炭の場合には、これ又在來のものよりは優秀である。

次に滲炭の眞實の效果は滲炭後の焼入による硬化の程度によつて判斷せらるべきものである。それ故第 16 圖によつて更に各種滲炭劑の比較を試みることにした。先づ 950° 加熱の場合には新滲炭劑は在來のものと同様充分なる硬度を有してゐる。而して零時間加熱に於ては新滲炭劑の方が優れてゐる。900° 加熱の場合には 4 時間加熱に於ては No. 9~21 は在來の滲炭劑と同等の結果を表はし、零時間加熱に於ては No. 6~21 は何れも在來のものよりは硬度は大である。殊に No.15, 18 の 2 種は極めて優秀である。又 800° 加熱の場合には 4 時間加熱に於ては No.6, 7 が特に好結果を示し、零時間加熱に於ては新滲炭劑は在來のものに比較して遙に優秀である。

以上の結果より第15圖の場合と同様新滲炭剤は一、二のものを除いては在來の滲炭剤と比較して同等或はそれ以上の性能を有し、特に短時間又は低温度の滲炭の場合には遙に優秀な結果を表はすことが判る。

以上は主として滲炭効果に就て記述したものであるが次に滲炭後の試験片の表面の状態を検べたところ、木炭を主にした滲炭剤を用いた場合には、之が表面に黒く固着することがあるが、新滲炭剤では概して表面は灰白色を呈して木炭の場合よりも美麗である。又中には滲炭剤が固着するものもあるが、之は木炭の場合程除去するに困難なものではない。而してこの様に固着したものは焼入前に強ひて除去する必要はなく、焼入に際して完全に取去られて試験片の表面は平滑なる肌となる。このために焼入効果を害することは決してなく、寧ろ焼入の場合の加熱による脱炭を防止するに役立つものである。

次に各種滲炭剤を900°に4時間反覆使用した場合の滲炭能力の減衰の程度を試験した。これには滲炭後の硬度(ロツクウェル B スケール)を測定してその大體を知ることとした。使用した滲炭地金は今迄同様0.11%炭素鋼で、滲炭の條件は前と同様である。この實驗に於ては滲炭剤は使用する度毎に減少するから、毎回その減量だけを新しい同成分の滲炭剤を以て補給することとした。又滲炭後の硬度がロツクウェル B スケールで100以下となる場合には、次に少しく多量の新しい滲炭剤を添加することとした。斯くの如くして實驗した結果は第3表に示してある。

第3表

滲炭剤の番號

使用回数	No.1		No.2		No.3		No.15		No.17		No.18		No.19	
	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H	% H
1	102	102	102	102	102	102	103	102	102	101	101	101	101	101
2	26	102	26	101	26	101	35	102	35	102	35	103	35	103
3	10	103	10	103	10	102	10	103	10	103	10	102	10	88
4	10	103	10	103	10	104	10	97	10	93	10	101	10	101
5	10	102	10	102	10	103	35	101	35	101	10	100	10	93
6	10	101	10	101	10	103								

表中 % は新しい滲炭剤の補給量、H は硬度數である。以上の結果に於て實驗に供した滲炭剤の中では石灰窒素を主體とする新滲炭剤は減衰が稍急激である。但し硬度が假令90臺に低下しても、之を焼入すれば尙充分なる焼入後の硬度を有することは第15圖と第16圖とを對照しても知ることが出来るものであつて、實際問題としては左程恐るゝに足らない。

4. 窒化の實驗方法

鋼の窒化には從來アンモニア瓦斯が用ひられてゐるが、茲には石灰窒素が何の程度迄窒化能力があるかを試験することとした。窒化用地金としては第4表の如き成分のもの只一種を用ひることとした。

第4表

成分	C	Al	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S
%	0.38	1.61	1.41	1.12	0.54	0.62	0.33	0.025	0.013

斯の如き成分の材料の1"丸棒から略6mm×6mm×8mmの試験片を多量切出した。而して窒化前の素材の熱處理としては第5表の如きものを採用した。

第5表

1. 焼鈍 930°, 1hr 加熱後爐中冷却
2. { 焼入 a 950°C 20min 加熱後油中焼入、700, 2hr 油中冷却
焼戻 b 同 上 600, 1/2hr 油中冷却

石灰窒素を窒化剤として使用し得るか否やを試験するには先づ第一にその分解温度、分解成生物等を知らねばならないが、之は豫めその大體を知るを得たので茲に改めて實驗する勞を省いた。而してそれは鋼の窒化に適當せるものである。

窒化剤として石灰窒素を使用するに當つては之に炭酸鹽その他の藥品を添加したものを用ひた。之を滲炭の場合の圓筒と同形の器中に詰込みその中に試験片2個を入れた。今使用した窒化剤の種類を挙げれば第6表の如くである。

第6表

成分\種類	B	G	H	J	K	L
石灰窒素	80	80	80	80	80	80
炭酸曹達	20	10	15	10	10	—
松炭	—	10	5	8	—	—
炭酸バリウム	—	—	—	—	—	10
Surface hardening Powder	—	—	—	2	10	10

窒化温度は525°, 550°, 575°及び600°Cとし、窒化時間は主として25時間とし、その他8~48時間と變化して見た。加熱の要領は滲炭の場合の例にならつた。

以上の如くして一定時間一定温度に加熱後圓筒を空中に取出し、その冷却するのを待つて試験片を取出しその硬度を測定した。硬度としては主としてロツクウェル硬度 A スケールを測定し、その中の數種のものに就てはピツカーズ硬度を測定した。ピツカーズ硬度測定は三菱航空機株式会社名古屋製作所石澤命知博士の御好意により同所に於て測定の勞を賜つたものである。ロツクウェル硬度 A スケール測定の結果は第7表に、ピツカーズ硬度測定の結果は第17~22圖に示してある。圖に於てA, T, は夫々素材を

焼鈍又は焼戻せるもの、又 b は焼戻 b の場合であり、単に T とあるは同じく a の場合である。尚 B, G, K, L 等は夫々用ひた窒化剤の種類を示すものである。又數種の試験片の顯微鏡組織が第 23~61 圖に示してある。

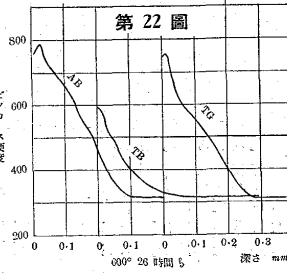
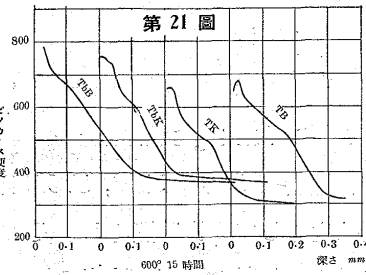
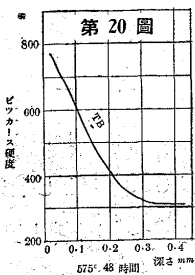
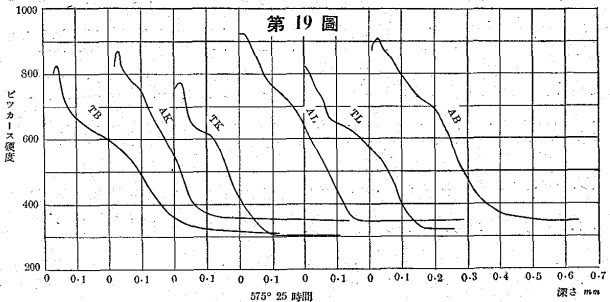
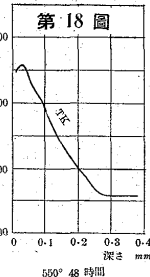
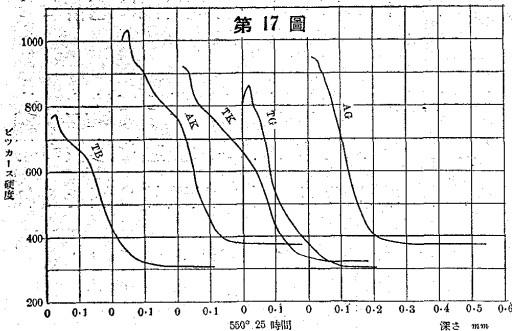
第 7 表

窒化剤	窒化材料	窒化温度								
		525°		550°		575°			600°	
		25	25	48	16	25	48	8	15	26
B	焼鈍 a	73.4	75.3	78.2	—	80.4	—	—	—	74.7
	焼戻 b	69.2	75.0	71.8	67.5	77.7	73.4	65.3	73.1	70.8
G	焼鈍 a	74.6	76.3	—	—	72.6	—	—	—	73.1
	焼戻 b	70.5	73.1	68.8	66.0	69.1	71.9	—	67.4	72.6
H	焼鈍 a	—	—	76.8	—	—	—	—	—	—
	焼戻 a	—	—	75.0	—	—	—	—	—	—
J	焼鈍 a	—	—	76.5	—	—	—	—	—	—
	焼戻 a	—	—	72.1	—	—	—	—	—	—
K	焼鈍 a	73.9	81.7	—	—	78.1	—	—	—	72.4
	焼戻 b	68.7	78.5	73.8	69.8	75.0	72.4	68.1	71.8	70.1
L	焼鈍 a	74.8	69.4	—	—	80.9	—	—	—	65.6
	焼戻 b	70.2	66.5	65.8	65.7	77.8	66.8	65.2	65.8	65.3

ある。而してその窒化層の深さは約 0.3mm である、此の深さは顯微鏡寫真からも測定せられて、大體同様の結果が得られる。

石灰窒素は上述の實驗に於て鋼の窒化剤として有効に働くことが判明した。その窒化温度は 550~575°C が適當であり、又窒化時間は 25 時間程度で相當よい結果が得られる。次に石灰窒素による新窒化法と在來のアンモニアによる窒化法とを比較研究することは最も興味多い事柄である。但し現在迄の實驗では窒化用鋼は只一種類を用ひ、又アンモニアによる窒化は未だ着手迄至つてゐない。然し在來の文献によつて推論して大體次の事柄は結論せられる。

窒化温度は何れの方法に於ても大體等しい。若し窒化時間を 25 時間程度として何れも等しい場合をとれば最高硬度並に窒化層の深さは兩者に於て殆んど差はなく、寧ろ石灰窒素による方が優秀である。只アンモニアによる窒化法では窒化時間を長くすれば最高硬度を幾分大にすることが出來、又窒化層の深さ増すことが出来る。石灰窒素によつ



以上の結果を見るにロツクウエル硬度 A スケールに於ては加熱前の素材の硬度の焼鈍せるもの 65, 焼入、焼戻せるもの a は 62, b は 70 に對して窒化後はその優秀なものでは 80 以上にも達してゐる。アンモニアによる窒化の場合にも 80 以上ならば先づ充分よく窒化せるものと見るべきで、此點よりすれば石灰窒素による窒化はアンモニアの場合と殆んど同等の効果あるものと考へられる。次にピツカース硬度に於ては表面の硬度 900 以上に達するもの數種を數へることが出來、中には 1,000 以上に上るものも

てはこの點に於て劣る。但し窒化鋼の實際使用状態から見て窒化層の最高硬度 900 位が實用になり、それ以上の硬層は脆性の大きなるため實際には研磨し去られることを考へれば、石灰窒素によつて窒化せられた鋼材は實用には充分なることが推斷せられる。次に石

灰窒素の方法の方が設備は簡單で、取扱又頗る容易である。その經費に至つては石灰窒素の方は遙に低廉である。

石灰窒素による窒化は以上の外進んでは窒化後の鋼材の各種の性質を研究し、尙之等をアンモニアによる窒化の場合と比較しなければならぬ。此等は今後の研究に譲つてもりである。

5. 總 括

1. 肥料として作られてゐる石灰窒素を滲炭と窒化との

兩方法に使用することの可能性に就て記述した。

2. 滲炭は比較的短時間、低温度で効果大で在來の滲炭劑よりも優秀で而も低廉である。

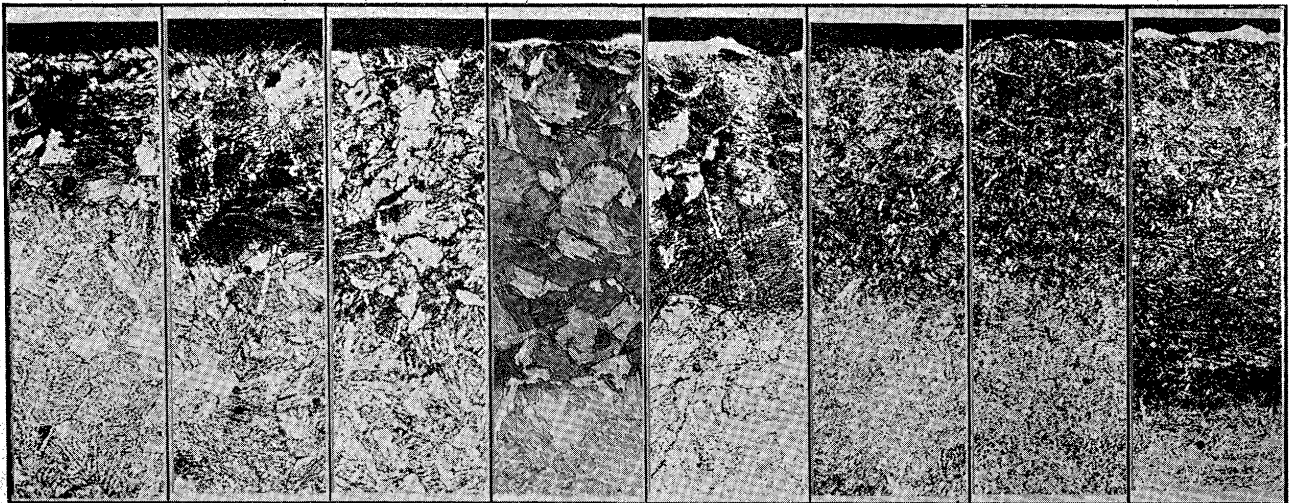
3. 窒化に對しても良好なる結果を示し、之には 550~575°C に 25 時間加熱が適當である。取扱簡易で費用又低廉である。

終りに本研究は主として電氣化學工業株式會社の御好意によつて遂行せられたものである。同社の常務取締役日比勝治氏、技師青野武雄氏に厚く御禮を申上げる。又研究の一部は日本學術振興會の補助金によつて行つたものでこれ又感謝の意を表す。尙ビツカース硬度測定の勞を引受け下さつた石澤命知博士に深謝する次第である。

顯 微 鏡 寫 眞

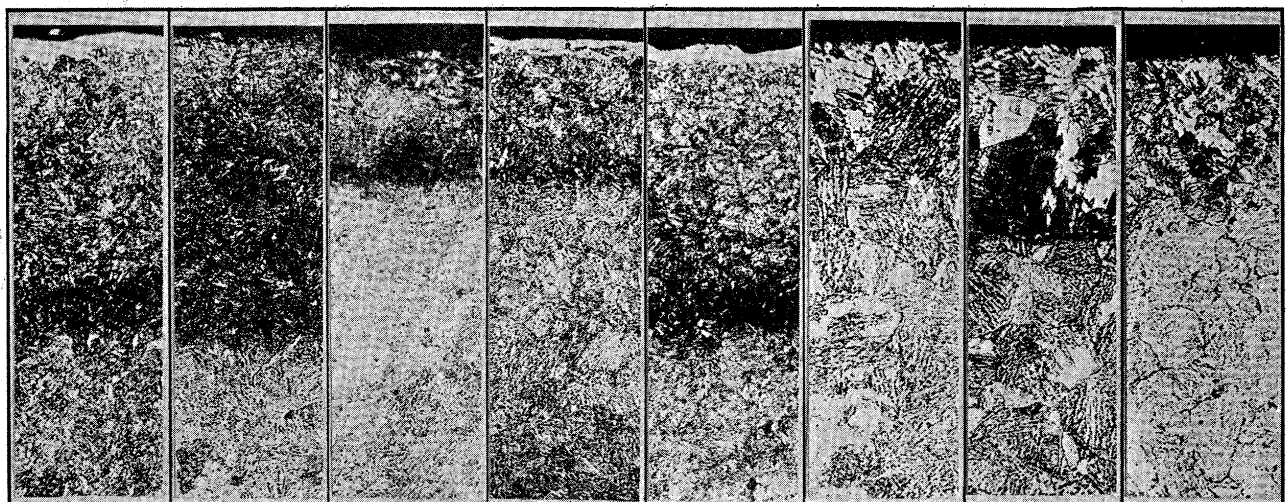
(寫眞全部 ×130)

第 23 圖 第 24 圖 第 25 圖 第 26 圖 第 27 圖 第 28 圖 第 29 圖 第 30 圖



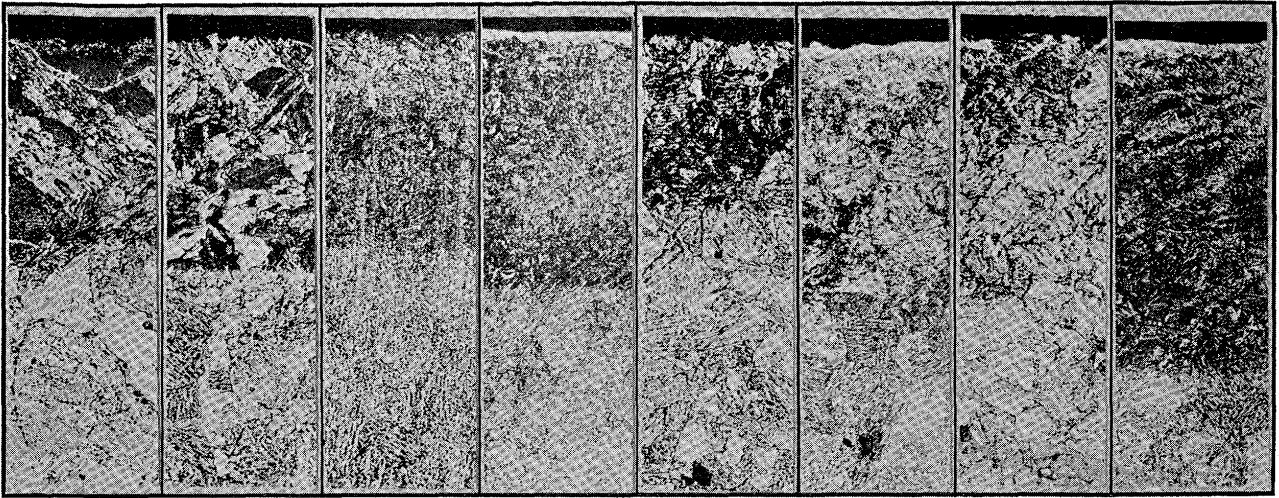
AB: 525°C AB: 550°C AB: 550°C AB: 575°C AB: 600°C TB: 550°C TB: 550°C TB: 575°C
 25 時間 25 時間 48 時間 25 時間 26 hrs 25 hrs 48 hrs 25 hrs

第 31 圖 第 32 圖 第 33 圖 第 34 圖 第 35 圖 第 36 圖 第 37 圖 第 38 圖



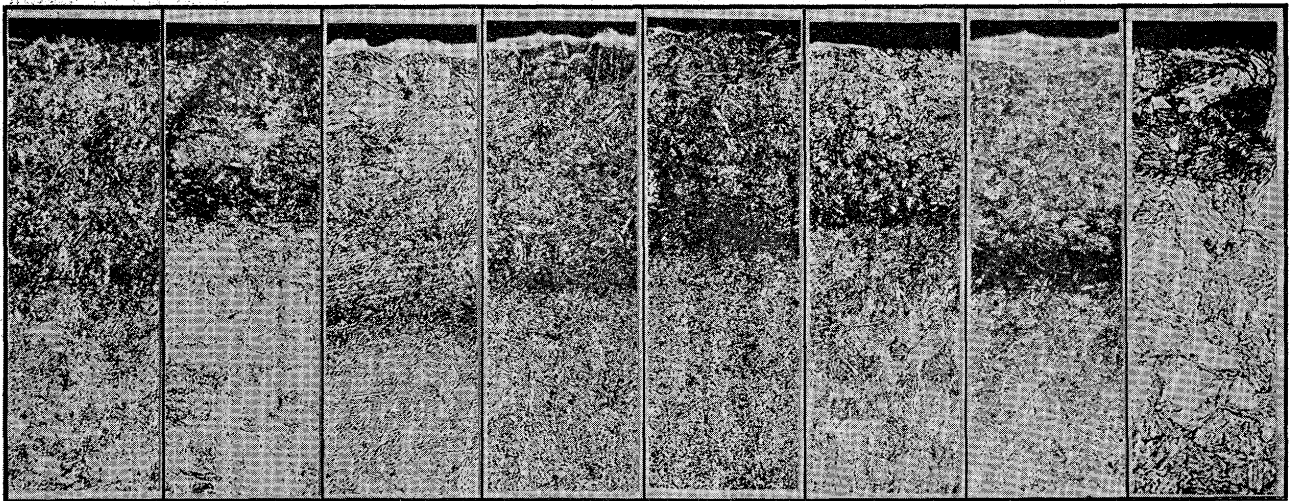
TB: 575°C TB: 600°C TB: 600°C TbB: 600°C TbB: 600°C AG: 525°C AG: 550°C AG: 575°C
 48 hrs 15 hrs 26 hrs 8 hrs 15 hrs 25 hrs 25 hrs 25 hrs

第 39 圖 第 40 圖 第 41 圖 第 42 圖 第 43 圖 第 44 圖 第 45 圖 第 46 圖



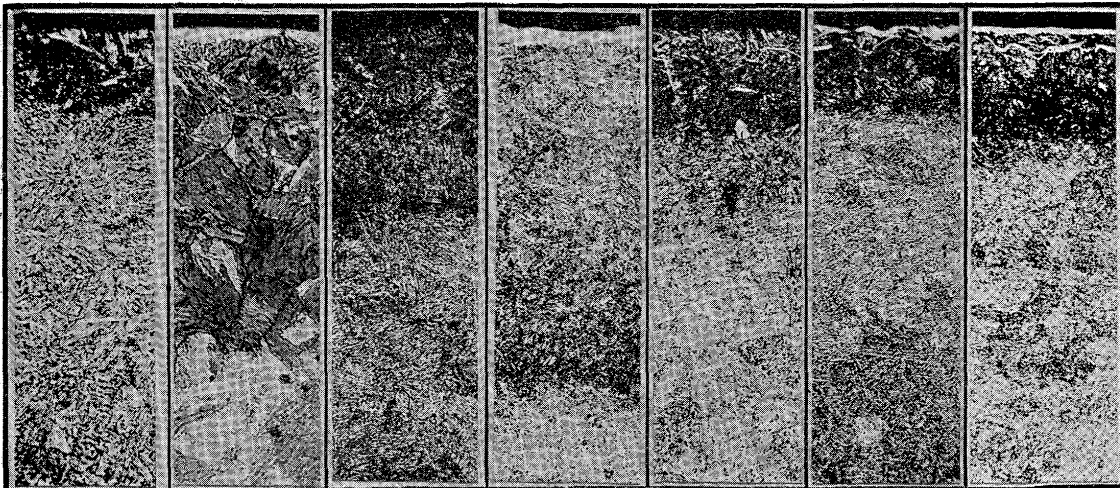
AG: 600°C 26 hrs AH: 550°C 48 hrs T: 550°C 25 hrs TG: 600°C 26 hrs AK: 525°C 25 hrs AK: 575°C 25 hrs AK: 600°C 26 hrs TK: 550°C 25 hrs

第 47 圖 第 48 圖 第 49 圖 第 50 圖 第 51 圖 第 52 圖 第 53 圖 第 54 圖



TK: 550°C 48 hrs TK: 575°C 16 hrs TK: 575°C 25 hrs TK: 575°C 48 hrs TK: 600°C 15 hrs TbK: 600°C 8 hrs TbK: 600°C 15 hrs AL: 525°C 25 hrs

第 55 圖 第 56 圖 第 57 圖 第 58 圖 第 59 圖 第 60 圖 第 61 圖



ALA: 550°C 25 hrs AL: 575°C 25 hrs TL: 525°C 25 hrs TL: 575°C 25 hrs TL: 600°C 26 hrs TbL: 600°C 8 hrs TbL: 600°C 15 hrs