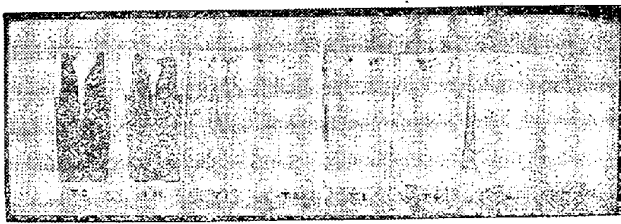


#### IV. TiS の諸性質

供試試料の Sulphur Print は寫眞第 1 の如く、Ti の増加と共に次第に薄くなっているが、鋼中の FeS, MnS が少くなり TiS が多くなるに従つて薄くなるもので S が全部 TiS の形となれば S, P; は眞白になる。此の關係は第 2 圖の結果とよく一致している。

顯微鏡的には TiS は紫色を帯びた灰色で、TiC に比べると粒子が大きく明瞭に區別出来る。



寫眞第 1 Sulphur Print に及ぼす Ti の形勢

#### V. 鋼の諸性質に及ぶ TiS の影響

各種の熱処理の實驗から TiS は 1100°C 以上で r に熔解し、TiC と同様に鋼を硬化せしめると共に靱性を低下せしめることが判つた。然し TiC と TiS との様相には若干の差異が認められた。

#### VI. 總括

Ti が N<sub>2</sub> 及 C と結合し易いことは従來から認められていたが、Ti と S との間にも重要な關係がある。従つて鋼中に C, N<sub>2</sub>, S 及 Ti が共存した場合各元素間の關連性が如何なる法則に従うかに疑問を持ち、併せて TiS の性質を確める爲二、三の實驗を行つた。以上の結果を要約すると次の如くなる。

1) 鋼中に於ける Ti 化合物の存在状態を分析により確めた結果、鋼中の N<sub>2</sub> が先づ優先的に Ti を結合して TiN となり、次で S, C の順に結合することが判つた。即ち Ti と之等元素との親和力は N<sub>2</sub>, S, C の順と考えられる。

2) 不熔性 Ti の計算値が分析値より大きい値を示す事實から、鋼中の Ti 化合物の存在状態が C, N<sub>2</sub>, S の相互に關連した複雑な状態で存在するものと推定される。

3) Ti の添加により Sulphur Print が薄くなる効果は TiS が頗る安定な性質を有する爲當然考えられる現象で、鋼中の TiS が増加し FeS, MnS が減少するに従つて薄くなり、鋼中の S が全部 TiS となれば眞白になる。

4) TiS は顯微鏡的には紫灰色の少々大きい粒子として存在し極めて微粒の TiC と明瞭に區別出来る。

4) TiS は顯微的には紫灰色の少々大きい粒子として存在し極めて微粒の TiC と明瞭に區別出来る。

5) TiC は 1000°C 以上の温度で r に熔解し温度の上昇に伴つて熔解量も増加するが、TiS は 1050°C では全く熔解せず 1100°C 以上で熔解し温度の上昇に伴う熔解量の増加は認められない。更に TiC の熔解、析出は時間的に甚だ早いのが TiS の熔解、析出には時間を要し兩者共存する場合は先づ TiC の變化が起つた後に TiS の變化が続くのではないかと考える。

6) TiS の熔解した状態では鋼は脆化するがその程度は、TiC に比べて軽い。析出状態に於ても TiS は非金属介在物と同じ状態にあるから多量に存在すると靱性は低下する。

7) TiS が S による高温脆性を防止する効果は著しい。従つて Mn の代用として使用することも可能である。

1) W. P. Fishel, W. P. Roe & J. F. Ellis; J. of Metals, Aug. 1951, 674.

2) 澤村, 津田: 鐵と鋼, 38 年 3 號 40.

### (27) 復炭に関する研究 (III) 黄血塩を含む固態滲炭剤による復炭について

東京工業大學

教授工博○岡本 正三・工 白井 直人

#### I. 緒言

固態滲炭に際して BaCO<sub>3</sub> は強力な滲炭促進劑として廣く使用されているが、BaCO<sub>3</sub> 以外の強力な滲炭促進劑の一つとして黄血塩がある。この鹽に關しては種々の研究があるが、何れもこれが低温迅速滲炭劑として適していることを報告している。BaCO<sub>3</sub> を含む固態滲炭劑による復炭については既に第 1 報に述べた如く、鐵、炭素及び酸素間の反應を主として考えたが、黄血塩を促進劑とする場合には以上の他に窒素の影響を無視することはできない。

本研究に於いては、脱水した黄血塩 20% を含む木炭粉末中で、第 1 報に報じた各種滲炭試料を復炭せしめ、復炭層の性質を考察し、さらに第 1 報、第 2 報に報告した固態及び滲炭劑の場合と比較検討した。

## II. 試料及び實驗方法

第 1 表に示す各種試料に、第 2 表に示す如き 4 通りの酸化及び無酸化の脱炭處理を施した後、これらの試料を黄血鹽 20% を含む木炭粉末中で 850°C-4hr. 及び 1000°C-2hr. 加熱して滲炭を行い、重量變化、滲炭深さ、及び硬度變化等により復炭層の性状を詳細に追究し、更にこの滲炭劑を繰返し使用した場合の復炭効果及びこの滲炭劑に酸化劑を添加した場合の影響について検討した。

第 1 表 試料の化學組成

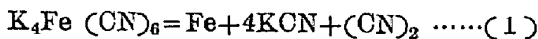
鋼	種類	C%	Si%	Mn%	S%	P%
Si-Mn 鋼	SUP6(1)	0.53	1.77	0.73	0.0130	0.018
"	SUP6(2)	0.60	1.90	0.83	0.0150	0.027
炭素鋼	SUP2	0.73	0.14	0.74	0.0360	0.064
"	SUP3	0.87	0.27	0.36	0.0100	0.030
"	SUP4	0.91	0.24	0.43	0.0070	0.016

第 2 表 脱炭處理法

脱炭の種類	温度	時間	脱炭處理法
無酸化脱炭	1000°C	6 $\frac{1}{2}$ hr	H <sub>2</sub> 中にて加熱爐冷
	1000°C	4hr	CaO 中にて"
酸化脱炭	1000°C	4hr	CaO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% 中にて"
	1000°C	2hr	空氣中にて"

## III. 實驗結果とその考察

(1) 黄血鹽の加熱變化: 熱天秤により K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O の加熱變化曲線を求め次の如き結果を得た。即ち、黄血鹽は約 100°C 附近に於て結晶水を失ない、400°C~500°C に於て僅か乍ら酸化による重量増加が認められるが、これは黄血鹽 1 分子に對し約酸素 1/2 原子に當る増加である。更に 600°C~720°C に於て急激に重量減少を起す。これは、黄血鹽の酸化を無視すれば略次式の如き熱分解によつて (CN)<sub>2</sub> ガスを發生するためである。



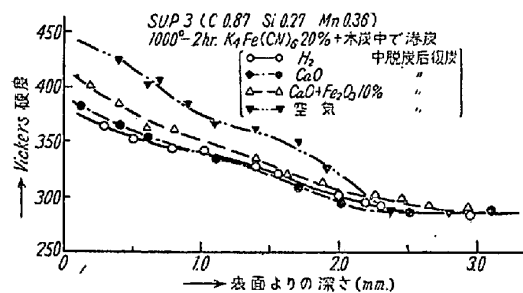
(2) 850°C 復炭に關する實驗結果とその考察。

各種の脱炭試料を黄血鹽 20% を含む木炭中で 850°C-4hr. 加熱した結果次のことが判つた。BaCO<sub>3</sub> を含む滲炭劑の場合一般に酸化脱炭試料は無酸化脱炭試料に比し著しく復炭困難であつたが、黄血鹽を使つた場合には、酸化脱炭試料は無酸化脱炭試料に劣らず復炭している。即ち、復炭による重量増加量及び復炭層の深さ共に酸化脱炭試料の方が僅か乍ら無酸化脱炭試料よりも大きく、復炭層の硬度分布も酸化脱炭試料、無酸化脱炭試料

の間に著しい差異はない。また各試料とも一般の固態滲炭劑による復炭の場合に比しその表面硬度が著しく高くなつてゐる。恐らく黄血鹽の熱分解によつて發生する (CN)<sub>2</sub> ガスによつて滲炭窒化されるためである。また A. Bramley 氏らは固熔酸素を多く含んだ鋼ほど窒化が促進されることを認めているが、酸化脱炭試料が無酸化脱炭試料に劣らずよく硬化しているのは以上の理由に基づくものである。黄血鹽の熱分解は 600°C~700°C の間で急激に進行するから、黄血鹽によるこの滲炭窒化作用は初期の比較的短時間の中に進行するものと思われる。

(3) 1000°C 復炭に關する實驗結果とその考察。

黄血鹽を含む滲炭劑の復炭に於ける影響を一層明瞭にするために、黄血鹽 20% を含む木炭粉末中で 1000°C-2hr 加熱し復炭層の性状を検討した。復炭による重量増加量及び復炭層の深さは、BaCO<sub>3</sub> を含む固態滲炭劑の場合と全く逆に、酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料に比し著しく大となつてゐる。復炭層の硬度變化を第 1 圖に例示する。

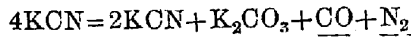
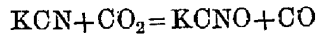
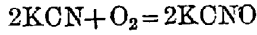


第 1 圖 復炭層の硬度變化

これより判る如く表面硬度は酸化脱炭試料が著しく高くなつてゐる。BaCO<sub>3</sub> を含む滲炭劑による復炭の場合、酸化脱炭試料は復炭困難で脱炭層の影響が顯著に見られたが、黄血鹽を含む滲炭劑の場合、無酸化脱炭試料以上に復炭容易で脱炭層の影響は全くみられない。これは前述せる如く固熔酸素の多い鋼類滲炭窒化され易いという事實に基づくものである。

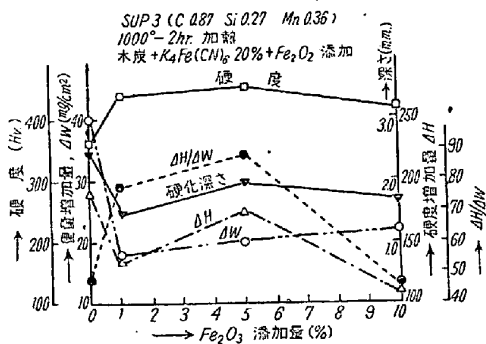
(4) 黄血鹽を含む滲炭劑を繰返し使用した場合の復炭効果について: 黄血鹽を含む滲炭劑を繰返し使用した場合の滲炭力を検討するため 1000°C で 2hr. 1 度加熱使用した黄血鹽 20% を含む木炭粉末をさらに繰返し 1000°C-2hr 加熱して各種脱炭試料に及ぼす復炭効果について検討した。其の結果は次の如くである。一般に、酸化脱炭試料の復炭による重量増加量は無酸化脱炭試料のそれよりも大きいことに變りはなく、シアン化合物を含む固態滲炭劑の著しい特徴を示している。しかし各試料とも初回に比し重量増加量は著しく小さく、略初回の

55% に減じている。その理由としては次の如く考えられる。(1) 式に示す黄血鹽の熱分解により發生する  $(CN)_2$  ガスは初回に於てのみ存在し激しい滲炭窒化作用を示すが、2 回目には殆んど存在せぬため滲炭窒化作用は急激に減少する。しかるに繰返し使用した場合、なお滲炭窒化作用のあるのは主として KCN により次の如き反應を起すためである。



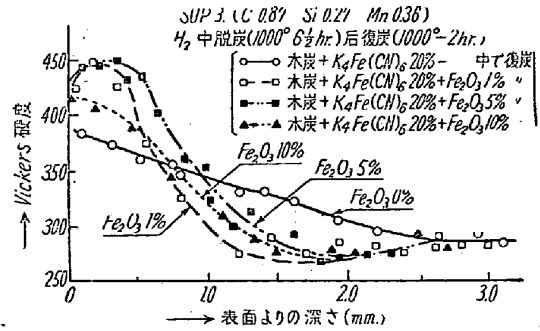
即ち、KCN が KCNO となり、この熱分解により發生する  $N_2$  ガス及び CO ガスにより滲炭窒化が起るものと思われる。

(5) 黄血鹽を含む滲炭剤に酸化剤を添加した場合の復炭効果に及ぼす影響。固熔酸素が滲炭窒化を促進することは既に述べた通りであるが、滲炭剤中に黄血鹽以外に酸化剤を添加した場合果して滲炭窒化に如何なる影響を及ぼすかをみるために  $K_4Fe(CN)_6$  20% を含む木炭粉末に酸化剤として  $Fe_2O_3$  1%, 5% 及び 10% を添加して各種  $H_2$  中脱炭試料を  $1000^\circ C$ -2hr. 加熱復炭せしめてその復炭層の性状を追究した。その結果は次の如くである。第 2 圖に示す  $Fe_2O_3$  添加量と表面硬度、硬化



第 2 圖  $Fe_2O_3$  添加量と表面硬度、硬化深さ、重量増加量  $\Delta W$ 、硬度増加量  $\Delta H$ 、及び  $\Delta H/\Delta W$  との関係

深さ、重量増加量  $\Delta W$  及び試料断面に於ける硬度増加量  $\Delta H$  との関係より明かな如く、硬化深さ、重量増加量  $\Delta W$  及び硬度増加量  $\Delta H$  は 1% 添加により一旦著しく低下した後、5% で極大値を示している。表面硬度は酸化剤の添加により著しくその値を増し 5% で極大値を示している。また  $\Delta H/\Delta W$  の値をとつてみると、無添加の場合が最小で、1% でかなり大きくなり、5% で最高値を示している。即ち、 $Fe_2O_3$  5% 添加の場合が最もよく滲炭窒化が促進されることが判る。酸化剤添加による硬度変化の影響は第 3 圖より明かに認められる。



第 3 圖 酸化剤添加による硬度変化への影響

酸化剤として  $Fe_2O_3$  ではなく  $PbO_2$  を加えた場合も全く同様の結果が得られた。従つて  $Fe_2O_3$  が觸媒的に滲炭窒化を促進せしめるのではなく、酸化剤より發生する酸素が滲炭窒化を促進せしめることがわかつた。

#### IV. 總 括

黄血鹽 20% を含む固態滲炭剤により各種脱炭試料を  $850^\circ C$ -4hr. 及び  $1000^\circ C$ -2hr. 復炭して復炭層の性状を追究し、他の滲炭剤による復炭の場合と比較検討して次の結果を得た。

(1) 黄血鹽を加熱すれば  $600^\circ C \sim 700^\circ C$  に於て熱分解を起し、シアンガスを發生するので、一般の滲炭促進剤と異なり黄血鹽を含む固態滲炭剤は滲炭窒化作用を有する。この熱分解は  $700^\circ C$  附近に於いて短時間加熱すれば略完了するから、滲炭窒化作用は滲炭處理の初期に於て強力であるが時間が経つにつれて急激に弱まり、後には主として滲炭のみが起るものと思われる。従つて黄血鹽を含む滲炭剤は加熱時間を長くしても大してその効果がない。

(2) 黄血鹽を含む固態滲炭剤の滲炭窒化作用は固熔酸素量の多い鋼に對する程強力で、この傾向は低温のみならず高温の處理に於ても變らない。従つて酸化脱炭試料では復炭處理による重量増加量及び復炭層の深さ(厳密には滲炭窒化層の深さ)が無酸化脱炭試料に比し著しく大きい。また、酸化脱炭試料は復炭による表面硬度の増加量著しく大きく表面硬度も高いので、復炭による試料断面の硬度増加量従つて滲炭窒化量は無酸化脱炭試料に比べて著しく大きい。

(3) 黄血鹽を含む滲炭剤による復炭の場合は、試料断面の硬度増加量  $\Delta H$  と復炭による重量増加量  $\Delta W$  の比即ち  $\Delta H/\Delta W$  の値が著しく大で、特に酸化脱炭試料に於て顯著である。これは窒素の侵入による硬度増加のためと思われる。

(4)  $BaCO_3$  を含む固態滲炭剤の場合は、固熔酸素

量の多い鋼程復炭が困難であるが、黄血鹽を含む滲炭剤の場合は全く逆になる。また一般の固態滲炭剤を用いる場合は Si-Mn 鋼の酸化脱炭試料の復炭は炭素鋼に比して困難であるが、黄血鹽を含む滲炭剤による場合には、Si-Mn 鋼は炭素鋼に劣らず復炭が容易である。これは Si-Mn 鋼は固熔酸素量が多いのでシアンガスによる滲炭窒化もまた促進されるためと思われる。

(5) 黄血鹽を含む固態滲炭剤を繰返し使用した場合その滲炭力は初回に比し著しく減少するが、復炭による重量増加量は依然として酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料よりも大であり、黄血鹽を含む滲炭剤としての特徴を明かに認めることができる。

(6) 黄血鹽を含む滲炭剤に、 $Fe_2O_3$  又は  $PbO_2$  の如き酸化剤を添加した場合、木炭による滲炭は抑制されるが  $(CN)_2$  ガスによる間接又は直接の滲炭窒化は著しく促進され表面硬度は極めて高くなる。 $Fe_2O_3$  5% 迄は添加量の増す程滲炭窒化はよく進むが、それ以上になると幾分進み難くなる。黄血鹽を含む滲炭剤中に適量の酸化剤を含有せしめた場合の鋼の表面硬化の効果は酸化剤を含まずして黄血鹽のみを含む滲炭剤を用いて酸化鋼を滲炭する場合のそれに類似している。

(28) 迅速液態滲炭窒化剤の研究

榎本鐵工所 工〇富 田 清  
 阪大教授 工博 足 立 彰

I. 緒 言

機械器具の部分品として耐摩耗性を特に要する部分の表面硬化法として古くより用いられている液體滲炭剤は青化ソーダを主とする熔融鹽浴中で比較的低温度で短時間に所期の目的を果すものであるが、尙一層この目的に沿うものを探究するため鹽浴組成の種々のものに就いて特に石灰窒素等を添加せる場合の操業條件に就いて調査したる處、極めて有効な方法を知つたのでそれらの一部を報告する。

II. 實驗方法

鹽浴組成としては次の表に示すものを主體としこれらの各成分並に不純物の影響を調査した。鹽浴温度は 650°, 700°, 750°, 800°, 850°, 900°C である。

試料は次の成分を有する軟鋼 (10mmφ 10mm), で C 0.07; Si 0.01; Mn 0.53; P 0.011; S 0.024; Cu 0.17; Cr 0.08; Ni 0.01; 2 時間鹽浴中で處理したる後引き上げ空冷後 800°C に再加熱し水中焼入れ後斷面の

鹽 浴 組 成

番 號	NaCN %	BaCl <sub>2</sub> %	KCl %	NaCl %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	BaCO <sub>3</sub> %
0	0	45	30	—	25	—
1	10	50	12	8	20	—
2	20	27	—	25	28	—
3	30	25	20	—	25	—
4	20	—	25	—	—	55

硬度 (ピツカース式) 分布より硬化層の深度を示した。

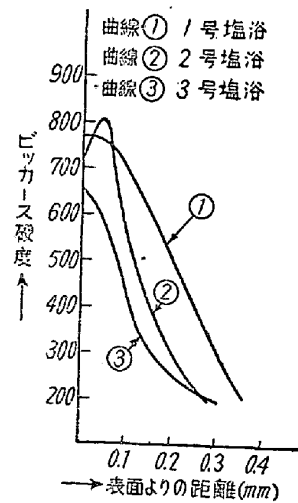
鹽浴容器は鋼管 (内徑 50mm) の一端を熔接して閉鎖した坩堝を用い鹽浴は 200gr とし 30 分毎に分析して NaCN 量を一定に保つ様に NaCN のみを補給した。

實驗に使用したる石灰窒素の組成は次の如し。

CaCN <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	CaS	CaO	MgO	Al	Fe	Si	C
55.74	19.50	2.37	22.69	0.94	1.82	1.81	2.74
12.12							

III. 實驗結果

鹽浴組成中 NaCN の影響を見るため鹽浴 1, 2, 3 なる組成のものに就き 750° 800°C にて 2 時間處理せるもの、硬化層を調査した。第 1 圖は 800°C 處理の場合で



第 1 圖

20%NaCN なる 2 號が最も深度が大きい。これは NaCN が直接炭窒化に與らず酸化して、NaCNO となりこれが分解して生ずる C 又は CO 及び N が反應に與るものと考え、丁度 2 號がこの實驗條件では最も多く NaCNO が生じたものとして説明出来る。次に鹽浴 1, 2, 3 號に就き石灰窒素添加の影響を 700°, 750°, 800°C に於て處理せる場合に就いて調べた處その添加方法によつて相當相違があるが何れも著しく硬化層の深度と硬度とを増加した。添加方法は少量づゝ時間を置いて行つた方が浴の流動性を害うことなく有効である。硬化層は何れも表面に Fe-C-N 系の化合物の層が比較的低温度長時間處理で