

- 181/204
- 2) C. H. Herty, Fittler & Byrns: Min. Met. Invest. Bull. No. 46 (1930) 24
Stahl und Eisen 50 (1930) 1230
- 3) Judkins: Gmelins Handbuch, System Nr 59 Eisen SIA 2fg5 (1933) 952
- 4) H. Schenck: Phy. Chem. Eisen, Bd 1. S. 213, 294
- 5) W. Schumacher: Dissert. Berlin, J. H. 1933
- 6) J. Chipman: Trans. Amer. Soc. Metals, 22 (1934) 385
- 7) H. Wentrup & G. Hieber: Arch. Eisenh. 13 (1939/40), S 15/20
- 8) Werner Geller & Kurt Dicke; Arch. Eisenh., (1943) S 431~436
- 9) Ziegler: Trans. Electro. Chemical Soc. 62, 109 (1932)
- 10) H. C. Vacher & E. H. Hamilton: Trans. A.I.M.E. (1931) 95, 124
H. C Vacher: Bur. Stds. Jnl. of Research, 11 (1933) 541
- 11) 的場幸雄: 鐵と鋼, 20 (1935) 837 21 (1936) 875
- 12) 柴田, 市原: (1945) 鐵鋼協會講演會にて發表
- 13) 柳橋哲夫: (1946) 日本金屬學會春期講演會にて發表
- 14) J. Chipman & A. M. Samarin: A. I. M. E. 125 (1937) 338, 340
- 15) D. W. Murphy, W. P. Wood, W. E. Jominy: Trans. Am. Soc. Steel Treat. 19 (1923) 1
- 16) P. Bardenheuer & A. Ranft: Mitt. K.W.I. Eisenforschg. 13 (1931)

復炭に關する研究 (III)

(黃血鹽を含む固態滲炭劑による復炭について)

(昭和 27 年 11 月日本會講演大會にて講演)

岡本正三*・白井直人**

ON THE CARBON-RESTORATION OF STEELS (III)

(Cementation by the Solid Carburizer Containing $K_4Fe(CN)_6$)

Masazo Okamoto, Dr. Eng., and Naoto Shirai

Synopsis:

The various decarburized layers obtained by different decarburizing treatments were carburized with the solid carburizer containing 20% of dehydrated $K_4Fe(CN)_6$, and the merits of this carburizing material were discussed, following results being obtained:—

(1) The solid carburizer containing $K_4Fe(CN)_6$ was different from the common solid carburizer as $K_4Fe(CN)_6$ evolved $(CN)_2$ gas by being heated at $600^\circ C \sim 700^\circ C$, and it acted as a nitriding agent as well as a carburizing one. This decomposition completed in a short time at about $700^\circ C$, and so the carbonitriding power was strong in an earlier time in the treatment.

(2) The carbon-restoration of the decarburized layer of the specimen with the oxidation decarburization was attained more easily by this solid carburizer than that with the non-oxidation decarburization. With this carburizing material the surface hardness became very high and the penetration was considerably deep.

While, as already mentioned in the previous paper, (Tetsu-to-Hagane, 38, 1952, Nos. 8 & 9, pp. 25 & 26) the restoration of the decarburized layer with the oxidation-decarburization was difficult.

* 東京工業大學教授工博, ** 東京工業大學

when treated with the common solid carburizer containing BaCO_3 .

(3) Considering the fact that the oxidized steel is hardened with this carburizer more easily than the non-oxidized steel, the hardening of steels treated with this carburizer containing Fe_2O_3 was examined. In this case the carburizing power of the common carburizer was suppressed, while carbonitriding power by a gas constituent composed of C-N-O, which would be explained in details lately, became markedly large. The carbonitriding power for non-oxidized steels became largest, and both the surface hardness and the increment of hardness ΔH , calculated from the hardened area on the section of carburized specimen, became maximum at 5% Fe_2O_3 . However if, Fe_2O_3 exceeded 5%, the carbonitriding power became reduced, and both the surface hardness and the ΔH became small, which was caused by the excess oxygen.

In practice, as the decarburization was always accompanied by the oxidation, the carbon-restoration was efficiently attained with this carburizer, the common carburizer being not appropriate.

I. 緒 言

脱炭が鍛鋼部品の製造過程並に製品の使用に於て大きな影響のあることは周知のことで、例えば車輛用のバネを使用に供する際に高温に於ける加工中の脱炭は疲労強度を半分以下にも落してバネとしての性能を喪失せしめる。かゝる酸化脱炭の起つた部品の性質回復のためには Shot peening の如き常温加工やこゝに報告せんとする復炭の如き高温処理が行われる¹⁾。

脱炭の様式は無酸化脱炭と酸化脱炭との二つに大別されるが、復炭を必要とする工業製品のすべては、多かれ少かれ酸化脱炭を受けたものである。著者らは既に復炭に関する研究第1報²⁾、第2報³⁾に於て酸化脱炭鋼及び無酸化脱炭鋼の復炭層の性質の相違を詳細に追究して、従来から広く使用されている BaCO_3 を含む固態滲炭剤は無酸化鋼に對しては強力な滲炭力を有するが、酸化脱炭鋼に對してはその滲炭力は著しく減殺されることを知つた。

BaCO_3 以外の強力な滲炭促進剤に青化物が挙げられる。従来の研究によれば青化物は低温迅速滲炭剤として適していること⁴⁾、また青化物はアルカリ及びアルカリ土金属の炭酸鹽に劣らず強力な滲炭促進剤であること⁵⁾などが報告されているが、それ以上に詳しい研究はなされていまいようである。

BaCO_3 による復炭の場合には、鐵、炭素及び酸素間の反應により主として炭素の鐵への固溶擴散のみを考えたのであるが、青化物の場合には以上の他に青化物の分解により生ずるシアンガスの影響のあることが考えられ BaCO_3 の場合とはまた異なつた復炭効果のあることが豫想されるのである。

本研究に於ては脱水した黄血鹽 20% を含む木炭粉末中で第1報に報じた各種脱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ガス滲炭剤の場合と比較検討してその特色を明らかにした。

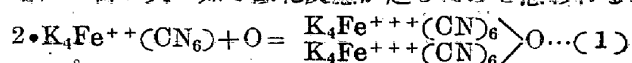
II. 試料と実験方法

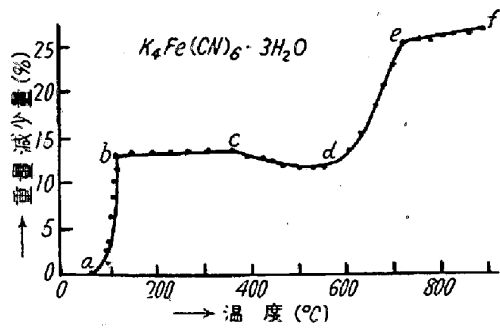
先ず豫備實驗として黄血鹽の加熱變化曲線を熱天秤により求め、その熱分解反應を推定した。これによれば黄血鹽の結晶は常温に於て結晶水を有するが、 150°C 附近に加熱すれば黄血鹽の分解を起さずに結晶水を完全に除去できる。また木炭粉末に 2~20% の脱水した黄血鹽を混合して滲炭能力を調べた所、黄血鹽 20% まで試料表面に何ら融着物を生ずることなくその滲炭能力は BaCO_3 以上に強力であることを確めた。

従つて本研究では脱水した黄血鹽 20% を含む木炭粉末中に第1報に報告した各種の脱炭試料を詰め、 850°C —4 時間及び 1000°C —2 時間加熱して滲炭を行い、重量變化、硬度變化等により復炭層の性状を詳細に追究し、更に、この滲炭剤を繰返し使用した場合の復炭効果及びこの滲炭剤に酸化剤を添加した場合の影響等について検討した。

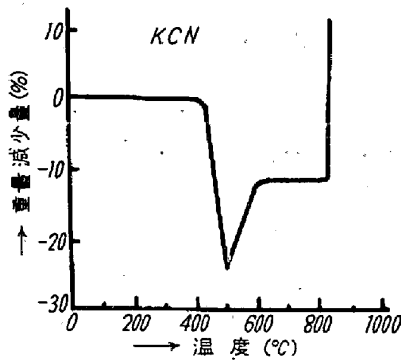
III. 實驗結果とその考察

熱天秤により黄血鹽 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の空氣中に於ける加熱變化曲線を求め第1圖の(1)に示す如き結果を得た。即ち、黄血鹽は約 100°C 附近で ab の如く急激な重量減少を示し、こゝで 3 分子の結晶水を全く失なう。次に約 350°C 迄の bc 間では何らの變化もなく、 350°C 附近より 550°C 迄の cd 間に僅か乍ら重量増加が認められる。これは黄血鹽 1 分子に對し約酸素 1/2 原子の増加に當り次の如き酸化反應が起るためと思われる。





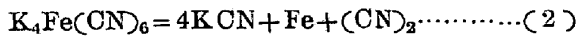
第1圖の(1)
黄血鹽の加熱による重量變化曲線



第1圖の(2)

青化カリの加熱による重量變化曲線 (岩瀬, 佐野)

さらに 600~720°C の de 間に於て急激に重量減少を示す。黄血鹽を真空中で強熱すれば次式に従つて分解するとされている⁶⁾。



(2) 式の分解反應が完全に進行すれば單位重量につき約 14% の重量減少をみる筈であるが、これは第1圖(1)の實測値と略一致する。従つて(2)式の分解反應は略 600°C より始まり約 720°C に於て完結するものと思われる。又これを空中で加熱した場合には加熱分解によつて生じた KCN は KCNO に變り同時に酸化鐵を生成するとされている⁶⁾。しかるに岩瀬, 佐野兩氏⁷⁾によれば、第1圖の(2)に示す如く、KCNO は 500°C 以下に於てのみ存在し 600°C 以上に於ては $\begin{matrix} KCN \\ KCN \end{matrix} > O$ の形をとり、更に 850°C 以上の高温では全く揮散する。KCN 又はその酸化物が(2)式の分解反應後、高温に於て分解乃至は揮散するであろうことは、ef 間に於ても僅か乍ら重量減少のあることから推定されることである。

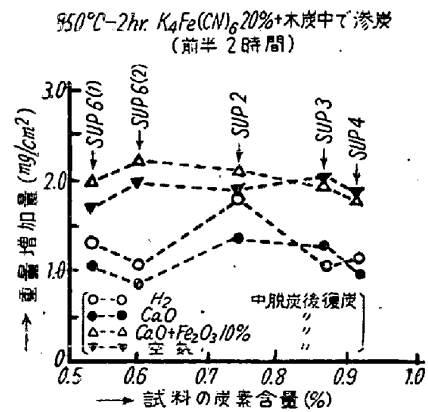
以上は酸素が十分に存在する場合に於ける分解反應であるが、實際の滲炭劑中に於ける加熱に於てはこれと稍趣を異にする。即ち、滲炭窒化の起る様な状態に於ては鐵は多量の炭素と窒素と結合した状態で残存する。同様

に滲炭劑中の酸素の不足に起因して $\begin{matrix} KCN \\ KCN \end{matrix} > O$ は生成され難く大部分が KCN の形をとり、(CN)₂ ガスは C-N-O の特殊結合をもつたガスとなるものと思われるがこれら分解反應の詳細はさらに後報に於て述べることにする。

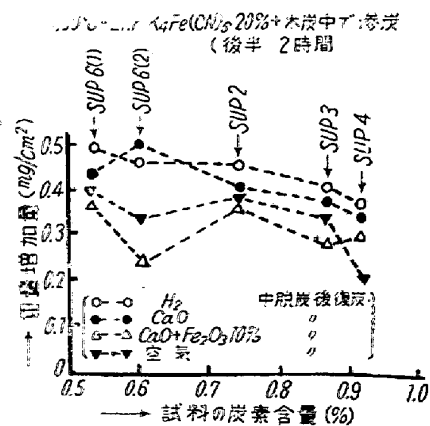
何れにせよ黄血鹽を加熱すれば 600°C~700°C の第一次分解及びそれ以上の高温に於ける第二次分解に於て窒化作用のあるガスを發生するのであるから、その滲炭促進劑としての機能は炭酸鹽の如き一般の滲炭促進劑とは異つた働きを有することが推測される。

(2) 850°C 復炭に関する實驗結果

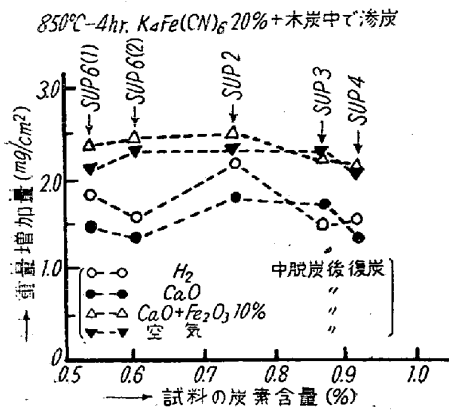
第1報に報告した各種の脱炭試料を黄血鹽 20% を含む固態滲炭劑中で先ず 850°C—2 時間加熱復炭した後一度重量を測定し、さらに使い古しの同一滲炭劑中での試料を繰返し 2 時間加熱した後重量變化を測定した。最初の 2 時間加熱による重量増加量を第2圖の(1)に、後半 2 時間加熱による重量増加量をその(2)に、(1),



第2圖の(1)
前半2時間の加熱による重量變化



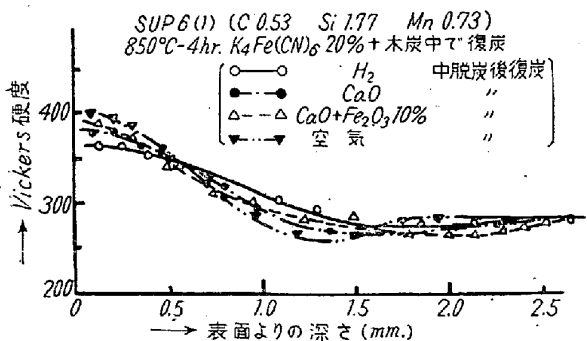
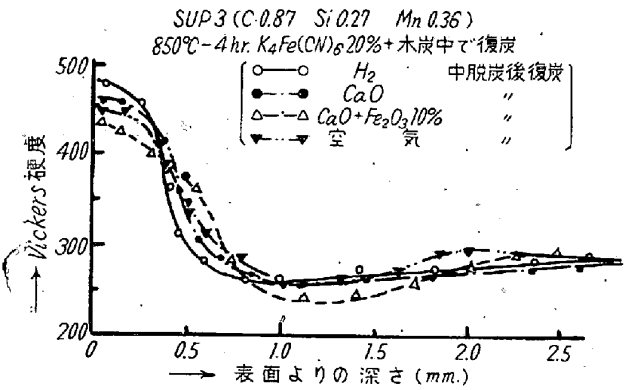
第2圖の(2)
後半2時間の加熱による重量變化



第2圖の(3)

850°C—4時間加熱による總重量變化

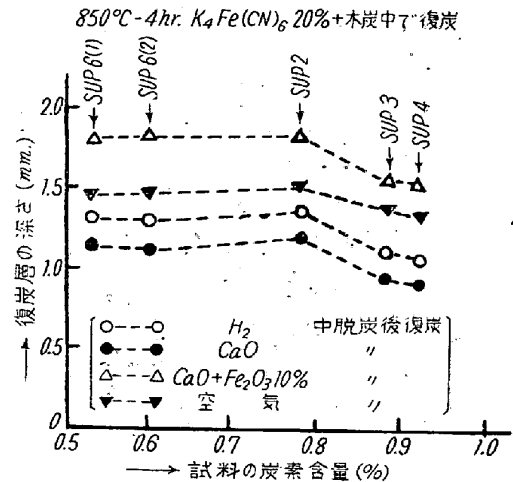
(2)の總計即ち850°C—2時間加熱による總重量増加量をその(3)に示す。これによれば、前半2時間の加熱による重量増加量は一般に酸化脱炭試料の方が大となつてゐるが後半の2時間に於て逆に無酸化脱炭試料の方が一般に大きくなつてゐる。總重量増加量では(3)より判る如く一般に酸化脱炭試料の重量増加量は無酸化脱炭試料のそれよりも大きく、これは第1報で述べたBaCO₃を含む固態滲炭剤による復炭の場合と著しく趣を異にしている。



第3圖 黄血鹽を含む滲炭剤による復炭に於ける試料斷面の硬度變化

次に復炭層の硬度變化の一例を第3圖に示す。第1報

に於て報告した如く、BaCO₃を含む固態滲炭剤による復炭の場合には、酸化脱炭試料の復炭は極めて困難なため脱炭層の影響が顯著に現われるが、無酸化脱炭試料は復炭により容易に硬度が回復し脱炭層は残り難い。従つて酸化脱炭試料と無酸化脱炭試料との相違が判然と認められた。しかるに黄血鹽を含む滲炭剤による復炭の場合には第3圖に見る如く、酸化脱炭試料は無酸化脱炭試料に劣らず硬化しており、BaCO₃を用いた場合の如き著しい相違がない。また、一般の固態滲炭剤による場合と著しく異なる點は、第一に各試料とも表面硬度が著しく高いこと、第二に、一般の滲炭剤による場合にはSi-Mn鋼の復炭は炭素鋼よりも困難であるが、黄血鹽を含む滲炭剤による場合には却つてSi-Mn鋼の方がかなり内部まで復炭し易い傾向があること等である。



第4圖 復炭による各試料の復炭層の深さ

第4圖は復炭層の深さを硬度變化から測定した結果で一般に酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料よりも復炭層の深さが深くなつてゐる。特に酸化脱炭層の最も深いCaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料が最も復炭層の深さが深くなつてゐる。こゝに述べる復炭層とは實は嚴密には滲炭窒化層であつてこの層が酸化脱炭試料に於て深くなる理由については、後述する如く固溶酸素が窒化を促進することゝ密接な關連があるのである。

(3) 850°C 復炭結果の考察

この場合の最も著しい特徴は酸化脱炭試料の重量増加量が無酸化脱炭試料のそれよりも大きいことである。既報の如く、BaCO₃を含む固態滲炭剤及び變成都市ガスによる復炭處理に於ては、酸化脱炭試料中に存在している酸素の影響によつて一般に無酸化脱炭試料の方が酸化脱炭試料よりも重量増加量が大であつた。固溶酸素が酸化脱炭層に於ける炭素の擴散を妨げるため酸化脱炭試料

の復炭は困難となり従つて重量増加量を小さくする。しかるに黄血鹽を含む固態滲炭剤の場合は全く反對の結果となつている。この原因について以下 2, 3 考察してみることとする。

Hg (CN)₂ を赤熱分解して得たシアンガスに滲炭窒化作用があるとされるが⁶⁾、黄血鹽もまた 600°C~700°C に於て熱分解を起し(2)式に従つてシアンガスを發生するから、黄血鹽を含む固態滲炭剤が一般の固態滲炭剤と異なり滲炭窒化作用のあることは誰も否定しないところであろう。A. Bramley 氏⁹⁾は窒化に及ぼす不純物元素の影響として、炭素の存在は窒素の擴散を妨げるが溶解している酸素はこれを促進すると述べている。同氏はスエーデン鋼を豫め CO+CO₂ ガス中で加熱して酸素を固溶させた後、表面をエメリー紙で磨いたものを 900°C に 20 時間窒化しているが、高温に長時間保持して酸素を多量に固溶させた試料ほど著しく窒化が促進されるという結果を得ている。また Eilender, Meyer 兩氏¹⁰⁾は鋼の炭素量が増す程窒素の擴散恒数が小さくなることを報告している。

酸化脱炭試料は表面層の脱炭が激しく、表面の炭素濃度は著しく低く且つ脱炭層は酸素を固溶しているからこれを黄血鹽を含む滲炭剤中で加熱すれば、黄血鹽の熱分解によつて發生するシアンガスにより容易に滲炭窒化を受けらるのである。これに反し、無酸化脱炭試料は表面炭素濃度が著しく高く且つ酸素を殆んど固溶していないので窒化が困難なため重量増加量が少いのである。

また黄血鹽の熱分解は 600°C~700°C の間で急激に進行するのであるから 850°C で滲炭を行なう場合、黄血鹽によるこの滲炭窒化作用は初期の極めて短時間の中に起り、その分解後は一般の滲炭促進剤の場合と同じく、主として CO ガスによる滲炭が起るものと思われる。而して鋼中の固溶酸素は黄血鹽による場合と一般の促進剤による場合とでは滲炭結果に全く反對の影響を及ぼす。第 2 圖に示した 850°C—4 時間滲炭中、前半 2 時間に於ける各試料の重量増加量は固溶酸素量の大きい酸化脱炭試料の方が一般に無酸化脱炭試料よりも大であるが後半の 2 時間に於てはそれが全く逆になつている。これは前半には主としてシアンガスによる滲炭窒化が行われ後半には主として CO ガスによる滲炭が起つたものと思われる。

また前半 2 時間に於ける重量増加量の總重量増加量即ち 2 回繰返しの 4 時間の重量増加量に對する割合を空中及び H₂ 中脱炭試料について求めれば第 1 表の如くなる。これより判ることは、復炭による重量増加量は一

第 1 表 前半 2 時間に於ける重量増加量の總重量増加量に對する割合

| 試料 脱炭 處理 | Sup6(1) | Sup6(2) | Sup 2 | Sup 3 | Sup 4 |
|------------------------|---------|---------|-------|-------|-------|
| 空中脱炭 | 82% | 86% | 83% | 85% | 91% |
| H ₂ 中 脱炭 | 72% | 70% | 80% | 72% | 75% |

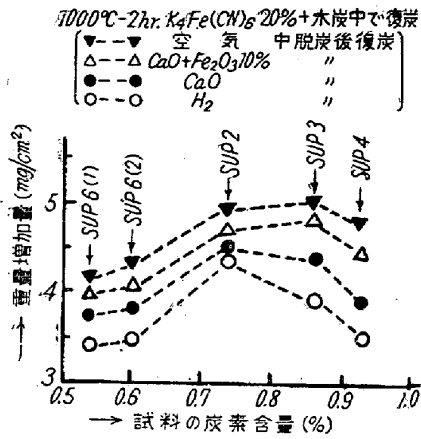
般に前半の方が遙かに大であること、及び酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料よりも前半に於ける重量増加の割合が特に大きいことである。このことは黄血鹽を含む滲炭剤の滲炭力は初期に於ける程、且つまた鋼が酸素を多量に固溶している程強いことを示すものである。

また第 3 圖の復炭層の硬度分布より判る如く、Si-Mn 鋼の方が炭素鋼よりもかなり内部まで復炭し易い傾向をもつのは Si-Mn 鋼が Si, Mn の如き酸素との親和力の強い合金元素の存在により、酸素を原子状或は何らかの結合状態に於て多量に保有しているため窒化が促進される結果と思われる。第 4 圖に明かな如く、一般に酸化脱炭試料の復炭層の深さは無酸化脱炭試料のそれよりも深く、特に酸化脱炭層の最も深い CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料が最も復炭深さが深くなつている。BaCO₃ を含む固態滲炭剤及び變成都市ガスによる復炭の場合は、Si-Mn 鋼では炭素鋼の場合よりも一般に復炭層の深さ及び重量増加量が小さかつたが、黄血鹽を含む滲炭剤の場合は、Si-Mn 鋼は炭素鋼に劣らず復炭している。このことも固溶酸素が滲炭窒化を促進するという事によつて説明できよう。

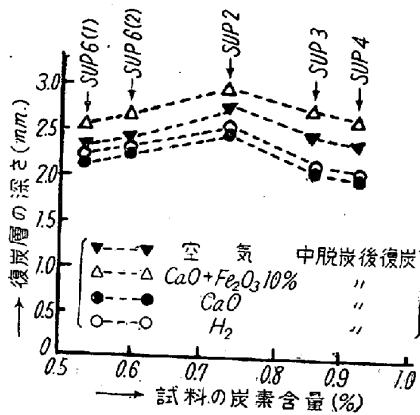
(4) 1000°C 復炭に關する實驗結果

黄血鹽を含む固態滲炭剤による復炭の場合は以上述べた如く、一般の固態滲炭剤及び變成都市ガスの場合とは異なり、酸化脱炭試料に對してもかなり強力な滲炭力を有することがわかつたが、これを一層明瞭ならしめるため黄血鹽 20% を含む固態滲炭剤により 1000°C—2 時間復炭處理を行い復炭層の性状を檢討した。

復炭による各試料の重量増加量は第 5 圖の(1)に示す如くで、空中脱炭試料が最大、次に CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料、CaO 中脱炭試料の順となり、H₂ 中脱炭試料が最小となつている。これは BaCO₃ を含む固態滲炭剤による復炭の場合とは全く逆の順序である。また、各試料の復炭層の深さは第 5 圖の(2)に示す如くで、深さは重量増加量の場合と大體同様に、一般に酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料よりも深くなつてはいるが、この場合は CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料が最も深く、



第5圖の(1) — 復炭による重量増加量

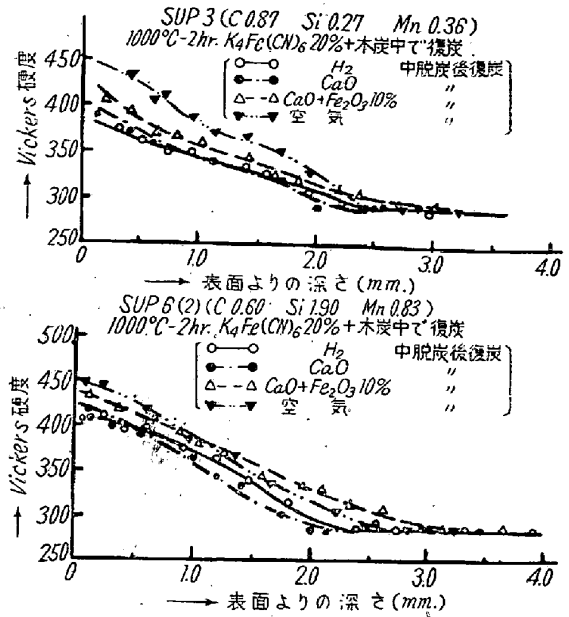


第5圖の(2) — 復炭による復炭層の深さ

次いで空中脱炭試料, H₂ 中脱炭試料の順となり, CaO 中脱炭試料の復炭層の深さが最も浅くなっている。また BaCO₃ を含む滲炭剤の場合は Si-Mn 鋼の復炭層の深さは炭素鋼に比しかなり浅かつたが, 黄血鹽を含む滲炭剤の場合は Si-Mn 鋼は炭素鋼に劣らず復炭される。復炭層の硬度變化を第6圖でみるに表面硬度は空中脱炭試料が最大で次に CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料, CaO 中脱炭試料, H₂ 中脱炭試料の順となつている。BaCO₃ を含む固態滲炭剤による復炭の場合は酸化脱炭試料は復炭困難で脱炭層の影響が顯著にみられたが, 黄血鹽を含む滲炭剤の場合は無酸化脱炭試料以上に復炭容易で脱炭層の影響は全く見られない。

(4) 1000°C 復炭結果の考察

4種の脱炭試料について固溶酸素量の多少によつて順位をとれば, (i) 空中脱炭試料, (ii) CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料, (iii) CaO 中脱炭試料, (iv) H₂ 中脱炭試料である。こゝで空中脱炭試料の方が CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料よりも固溶酸素量が多いとする理由は, BaCO₃ を含む固態滲炭剤による滲炭の場合は固溶酸素量の多いものほど滲炭しないとされているが¹¹⁾, 第1報

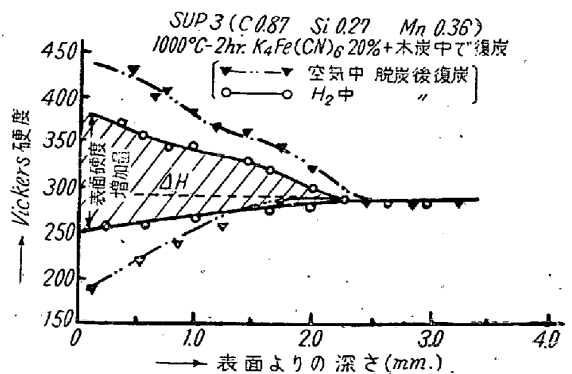


第6圖 復炭試料復炭層の硬度變化

に述べた如く空中脱炭試料の方が CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料よりも復炭困難であることや黄血鹽を含む滲炭剤による復炭の場合, 第5圖の(1) より明かな如く固溶酸素量の多いと考えた脱炭試料ほど復炭による重量増加量が大となること等からである。

一方, 第5圖の(2) よりわかる如く復炭層の深さは逆に CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料の方が空中脱炭試料よりも深くなつている。これは固溶酸素量は空中脱炭試料の方が多いが, 酸化脱炭層の深さは CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料の方が遙かに深く, 従つて滲炭窒化も後者の方がより内部にまで及ぶためである。

また第6圖で固溶酸素量の多い試料ほど表面硬度が大きくなつているのは, 固溶酸素量の多い試料ほど窒化が促進される結果である。一般的に言つて, 酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料よりも表面硬度が高くまた復炭層の深さが深く, かなり内部まで硬度が増加して復炭処理による硬度の回復が容易であるといえる。



第7圖 復炭試料の復炭層と脱炭層との關係

第7圖は復炭層と脱炭層との硬度變化を對照して例示したものであるが、酸化脱炭試料は無酸化脱炭試料に比して復炭による表面硬度の増加量は著しく大であり、復炭層の深さも深い。従つて復炭による試料断面の硬度増加量 ΔH は無酸化脱炭試料に比し著しく大である。

(6) 一般の固態滲炭剤との比較

脱炭試料の復炭による重量増加量を ΔW 、また復炭による試料断面の硬度増加量を ΔH で現わすならば、 $\Delta H/\Delta W$ は單位重量の増加による硬度の増加量に相當するわけである。 ΔH は第7圖に示す斜線部分の面積に比例する數値として紙片法により求めることは既に第2報に於て述べた。 $BaCO_3$ 20% 或は $K_4Fe(CN)_6$ 20% を含む固態滲炭剤により $1000^\circ C$ —2 時間復炭した場合の $\Delta H/\Delta W$ について1例を示せば第2表の如く

第2表 各種脱炭試料を復炭せる場合の $\Delta H/\Delta W$ の値

| 試料 | 復炭處理法 | 脱炭處理法 | | | |
|---------|---|------------------|----|-------|----|
| | | H ₂ 脱 | 中炭 | CaO 脱 | 中炭 |
| Sup6(2) | K ₄ Fe(CN) ₆ 20%+木炭中で復炭 BaCO ₃ 20%+木炭中で復炭 | 59 | 55 | 73 | 76 |
| | | 26 | 28 | 33 | 32 |
| Sup 3 | K ₄ Fe(CN) ₆ 20%+木炭中で復炭 BaCO ₃ 20%+木炭中で復炭 | 47 | 50 | 63 | 65 |
| | | 26 | 25 | 26 | 28 |

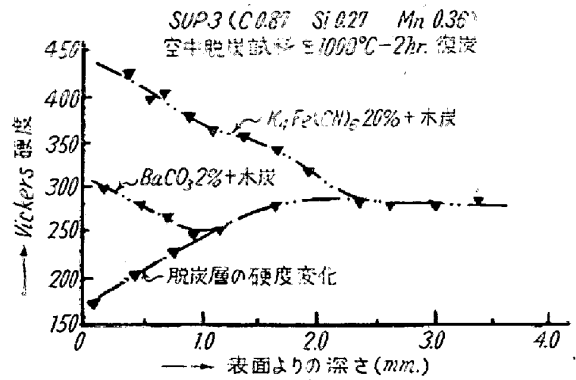
この二つの滲炭剤に著しい相違が認められる。即ち、

(i) $BaCO_3$ を含む滲炭剤に比し黄血鹽を含む滲炭剤による方が $\Delta H/\Delta W$ の値が遙かに大きい。即ち單位重量増加による硬度増加量が著しく大きい。窒素の影響は重量増加に現われ難く硬化の上に著しく現われるからである。

(ii) 黄血鹽を含む滲炭剤では酸化性の脱炭試料ほど $\Delta H/\Delta W$ の値が大きくなる。酸化性の脱炭試料ほど窒素の擴散が容易で多量に窒素を固溶するためである。また、炭素鋼よりも Si-Mn 鋼の方が $\Delta H/\Delta W$ の値が大きいのは、Si-Mn 鋼の方が餘計に酸素を固溶するため窒素の固溶量もまた大きいためと考えられる。

(iii) $BaCO_3$ を含む滲炭剤では無酸化脱炭試料の方が $\Delta H/\Delta W$ の値がやゝ小となつている。これは既に第1報に述べた如く無酸化脱炭試料では滲炭と同時に軽い酸化が起るためである。

酸化脱炭試料を $BaCO_3$ 20% 或は $K_4Fe(CN)_6$ 20% を含む固態滲炭剤により $1000^\circ C$ —2 時間復炭した場合の復炭層の硬度變化を脱炭層と對照して比較すれば第8圖にみる如く、 $BaCO_3$ を含む滲炭剤の場合は復炭困難なため脱炭層の影響が顯著に現われているのに反し、黄血鹽を含む滲炭剤の場合は復炭が著しく進行し、硬度増



第8圖 滲炭剤の相違による酸化脱炭試料復炭層の硬度變化に及ぼす影響

加量も極めて大きく表面硬度も著しく高くなる。

以上のことは工業的に極めて重要な意義をもつ。即ち

従來一般的な強力滲炭剤として、廣く使用されている $BaCO_3$ を含む固態滲炭剤は無酸化鋼に對してこそ強力な滲炭力を有するが、酸化鋼に對してはその能力は半分以下にも低下するのであつて、酸化鋼に對しては何ら強力な滲炭剤ということとはできない。しかして工業製品の多くは多少の差これあれ酸化鋼であるから、これの滲炭乃至復炭に當つては $BaCO_3$ 系の滲炭剤を使うことの得策でないことは言うまでもない。しかるに青化鹽系統の滲炭促進剤に於ては無酸化鋼に對しても $BaCO_3$ 系滲炭剤以上の滲炭力を有するが、酸化鋼に對しては $BaCO_3$ 系の數倍の滲炭力を有する上、處理時間も極めて短縮されるのである。たゞ絶えず補給を必要とするという難點はあるが、これも石灰窒素の如き比較的低廉なものを用いればよく、上に述べた長所はこの短所を補つて餘りあるものと思われる。従つて今後工業製品の滲炭乃至は復炭に當つては以上の點を充分考慮して製品の酸化程度に應じた滲炭剤を選択するならば工業的にも極めて有益な結果が得られるものと信ずる。

(7) 黄血鹽を含む固態滲炭剤を繰返し使用した場合の復炭効果について

一般にシアン化合物を含む固態滲炭剤は繰返し使用が利かず滲炭能力を維持するには絶えず新しい鹽の補給を

第3表 黃血鹽を含む滲炭劑を繰返し使用した場合の ΔH と ΔW との關係及び $BaCO_3$ を含む滲炭劑との比較

試料 Sup 3

| | 滲炭處理 (1000°C-2hr. 加熱) | 滲炭處理回數 | 脱炭法 | | | |
|-------------------------------------|---|--------|------------------------|------------|---|-----------|
| | | | H ₂ 中 脱炭 | CaO中 脱炭 | CaO+Fe ₂ O ₃ 10% 中脱炭 | 空 中 脱炭 |
| ΔH | K ₄ Fe(CN) ₆ 20%+木炭 | 1 回目 | 190 | 209 | 310 | 324 |
| | | 2 回目 | 78 | 92.5 | 153 | 164.5 |
| | BaCO ₃ 20%+木炭 | 1 回目 | 116 | 124 | 102 | 96 |
| ΔW (mg/cm ²) | K ₄ Fe(CN) ₆ 20%+木炭 | 1 回目 | 4.01 | 4.29 | 4.92 | 5.03 |
| | | 2 回目 | 2.22 | 2.51 | 2.79 | 2.90 |
| | BaCO ₃ 20%+木炭 | 1 回目 | 4.46 | 4.98 | 3.98 | 3.42 |
| $\Delta H/\Delta W$ | K ₄ Fe(CN) ₆ 20%+木炭 | 1 回目 | 47 | 50 | 63 | 65 |
| | | 2 回目 | 35 | 37 | 55 | 57 |
| | BaCO ₃ 20%+木炭 | 1 回目 | 26 | 25 | 26 | 28 |

要するとされているが¹²⁾、黃血鹽を含む固態滲炭劑でもこれを繰返し使用した場合滲炭力が如何に變化するかを檢討した。黃血鹽 20% を含む木炭粉末を 1000°C で 2 時間加熱使用したものの中に、各種脱炭試料を埋めさらに 1000°C—2 時間加熱する際の復炭効果は初回と變りなく、酸化脱炭試料の重量増加量及び硬度増加量は無酸化脱炭試料のそれらよりも大である。例へば 1 例として Sup 3 について重量増加量 ΔW 、硬度増加量 ΔH 及び $\Delta H/\Delta W$ をとり $BaCO_3$ を含む滲炭劑の場合と比較するならば第 3 表の如くなる。

これよりわかる如く黃血鹽を含む滲炭劑を繰返し使用した場合でも、 ΔH 、 ΔW の値は酸化脱炭試料ほど大である。しかし各試料とも ΔH 、 ΔW の値は初回の略 55% になつており、滲炭劑の能力は略半減していることがわかる。従つて硬度變化の上でも内部に脱炭層が残り易くなつてゐる。それでもなほ、酸化脱炭試料の硬化量は $BaCO_3$ を含む滲炭劑のそれよりも遙かに大きくなつてゐる。 $\Delta H/\Delta W$ の値も初回に比してかなり小さくなつてゐるが、 $BaCO_3$ を含む滲炭劑のそれらよりもなお著しく大であり、窒化の行われたことを示している。また 2 回目に於てもなお酸化脱炭試料は無酸化脱炭試料に比して $\Delta H/\Delta W$ の値が著しく大であり、酸化脱炭試料の方が窒化し易いことを示している。一方、表面硬度も一般に酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料に比してかなり高くなつてゐる。

以上のことはシアン化合物を含む固態滲炭劑の著しい特徴をなすものであり、黃血鹽を含む固態滲炭劑を繰返し使用した場合黃血鹽の影響は後までも持続することがわかる。第 1 圖の (1) に示す黃血鹽の加熱變化によつても判る如く、既に 1 回の使用に於て黃血鹽は殆んど分解

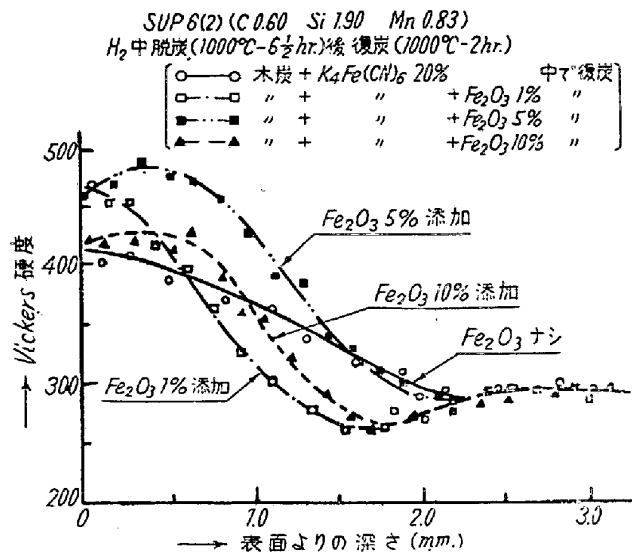
している筈であるが、しかもこの様に餘効果の存在する理由は繰返し使用した場合滲炭劑中に殘存する黃血鹽の分解生成物 KCN によるものである。Drucker, Henglein 兩氏¹³⁾によれば、KCN は酸素の存在に於て KCNO となりその再分解によつて滲炭窒化作用を有するとするが、前記岩瀬氏の文献⁷⁾によれば $\begin{matrix} KCN \\ KCN \end{matrix} \backslash O$ を生じその再分解によるガスの滲炭窒化作用があるものと考えられる。この分解反應は第 1 圖の (2) よりも判る如く 850°C 以上に於て起る。しかして滲炭劑中に存在する酸素量は一定であるから、この場合の反應に消費される KCN の量も一定であり、その残りは KCN の形のまゝ木炭に吸着しているものと思われる。従つて繰返し使用した場合この吸着した KCN が新たに酸素の補給を得て更に滲炭窒化に作用するものである。KCN は滲炭劑の繰返しを重ねると共に消耗するからその表面硬化力は漸次弱まつてゆく。この場合の分解反應式については檢討を要する點があるのでその詳細は後報で論及する。

(8) 黃血鹽を含む滲炭劑に酸化劑を添加した場合の復炭効果について

固溶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劑中に黃血鹽以外に酸化劑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爲に、K₄Fe(CN)₆ 20% を含む木炭粉末に酸化劑として Fe₂O₃ をそれぞれ 1%、5% 及び 10% 添加して、各種 H₂ 中脱炭試料を 1000°C—2 時間加熱復炭し、又酸化劑として Fe₂O₃ 以外に PbO₂ を加えた場合についても検討し、それら復炭層の性質を追究した。その結果は次の如くである。

復炭による各試料の重量増加量は、Fe₂O₃ 1% の添加により急激に減少し、Fe₂O₃ 5%、10% の添加で稍回復

しているが、何れも Fe_2O_3 無添加の場合に比し著しく小さくなっている。また復炭層の深さも重量増加量と略同様の傾向を示している。又硬度変化の影響を調べてみ



第9圖 酸化剤添加による硬度変化への影響

ると第9圖に示す如く、 Fe_2O_3 を添加しない場合の復炭層の深さはかなり深い表面硬度は餘り高くない。然るに Fe_2O_3 を1% 添加した場合復炭層の深さはかなり浅くなるが表面硬度は著しく高くなる。さらに Fe_2O_3 5% 添加の場合には復炭深さもかなり回復し表面硬度も高く硬度増加量は著しく大きくなっている。 Fe_2O_3 10% 添加の場合には、表面硬度及び復炭深さに共に幾分減少してきている。

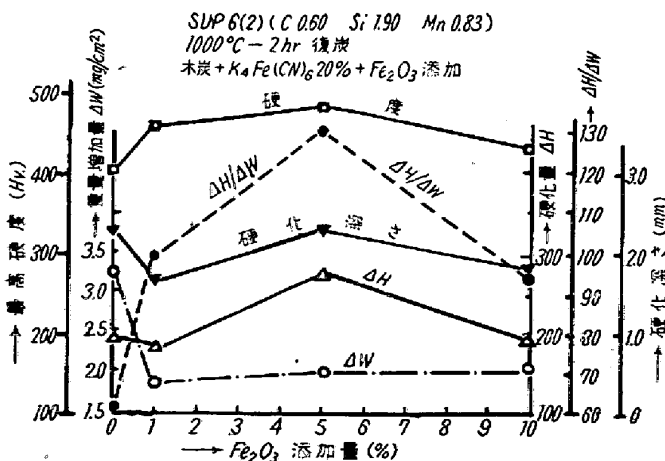
Fe_2O_3 添加によるこれら諸性質の変化を一括して示すと第10圖の如くなる。即ち先ず最高硬度は Fe_2O_3 無添加の場合が最も低く、 Fe_2O_3 添加により急激に増し5% で最高となり、これ以上添加すると却つてやゝ減少を示す。また、復炭層の深さは無添加の場合が最も深く、1% 添加で急激に小さくなり、5% で一旦回復

するが10% でまたやゝ浅くなる。重量増加量 ΔW も無添加の場合が最も大きく、1% 添加で最小を示し5%、10% でやゝ回復している。硬度増加量 ΔH も1% 添加で急激に減少し5% で著しく大となつた後さらに添加量を多くすると減少する。

この理由は次の如く考えられる。黄血鹽を含む滲炭剤に酸化剤を添加した場合、木炭(C-O系)による滲炭は抑制されるが、黄血鹽(C-N-O系)による滲炭窒化は却つて促進され、酸化剤の適量、即ち Fe_2O_3 の場合は約5%、で最もよく滲炭窒化が進むものと考えられる。従つて酸化剤を添加した場合重量変化の上では、滲炭抑制の方が窒化促進よりも大きく影響するので、重量増加量は無添加の場合に比して急激に減少を示し、窒化のよく進む5% でやゝ回復している程度に過ぎない。しかし硬度についてみれば以上の傾向がよく現われ、酸化剤添加により表面硬度は著しく大となり5% で最大となるのである。硬度増加量 ΔH も1% 添加では滲炭抑制の影響もあつてやゝ減少するが5% で最大となる。硬化深さも同様に5% で最大を示す。先に、 $\Delta H/\Delta W$ の値をとれば、滲炭窒化のよく進むほど $\Delta H/\Delta W$ の値が大きくなることを述べたが、酸化剤添加量と $\Delta H/\Delta W$ の値との関係を見ると、圖示する如く無添加の場合がその値最も小さく、酸化剤添加により急激にその値を増し、5% で最大となりそれ以上では却つてまた減少を示している。以上より酸化剤として Fe_2O_3 5% を添加した場合が最もよく滲炭窒化の促進することがわかる。なほ酸化剤として PbO_2 10% を添加して $1000^\circ C$ 2 時間加熱した場合も Fe_2O_3 の場合と全く同様に滲炭窒化が著しく促進された。この場合も Fe_2O_3 5% 添加の場合に劣らずよく硬化し表面硬度も著しく大となる。 Fe_2O_3 の添加により滲炭窒化が促進するのは、 Fe_2O_3 が觸媒的に作用するのではなく、酸化剤より出る酸素により滲炭窒化が促進されることがわかる。

さてそれでは黄血鹽を含む滲炭剤に酸化剤を添加した場合滲炭窒化がよく進むのは何によるためであろうか。酸化剤を含まないで黄血鹽のみを含む滲炭剤を用いた場合には、固溶酸素を多く含んだ酸化鋼が無酸化鋼に比して著しく滲炭窒化が進んだが、この兩者の間には密接な関連がある様である。

佐藤氏¹⁴⁾は熔融鹽による滲炭窒化に関する研究の中で青化鹽浴を熔融状態のまま放置すれば、時間と共にCNOの量は増加しCNの量が減少することを認めており、且つ $NaCNO$ を主成分とする鹽浴により鋼の窒化を試みて成功したことを報告している。又、Drucker 及び



第10圖 酸化剤添加による硬度、滲炭量等への影響

Henglein 氏¹³⁾ は、熔融 NaCN の滲炭窒化の機構として NaCN が O₂ 又は CO₂ と結合して青酸ソーダ Na-CNO となり、これにより滲炭窒化作用を行うものであると述べている。

黄血鹽を含む滲炭剤の場合にも CNO の如きものによつて滲炭窒化が行われることは當然豫想される所で、黄血鹽の加熱分解によつて生じた (CN)₂ ガスが CNO 又はこれに類似した形をとるために要する酸素は、酸化剤又は鋼中の固溶酸素によつて補給され、これによつて滲炭窒化が著しく促進されるものと思われる。即ち鋼中の固溶酸素も黄血鹽に對して一種の酸化剤の役を果たしているものと言えよう。

IV. 結 言

黄血鹽 20% を含む固態滲炭剤により、第 1 報に報告した各種脱炭試料を 850°C—4 時間及び 1000°C—2 時間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°C—700°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°C 附近に於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溶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硬化深さが無酸化脱炭試料に比し著しく大きい。また酸化脱炭試料では復炭による表面硬度の増加量が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 ΔH と復炭による重量増加量 ΔW 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) BaCO₃ を含む固態滲炭剤の場合は固溶酸素量の多い鋼ほど復炭困難であるが、黄血鹽を含む滲炭剤の場合は全く逆になる。例えば酸化脱炭試料では、BaCO₃ を含む滲炭剤による復炭の場合には脱炭層が残り、脱炭

層の影響が顯著に現われたが、黄血鹽を含む滲炭剤の場合には硬度は容易に回復し脱炭層の影響は認められ難くなる。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 鋼は固溶酸素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による。

(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、また硬度も BaCO₃ を含む滲炭剤の場合よりもかなり増加し、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酸化剤として Fe₂O₃ を添加した場合、C-O 系ガスによる滲炭は抑制されるが C-N-O 系ガスによる滲炭窒化は著しく促進され表面硬度は極めて高くなる。Fe₂O₃ 5% 迄は添加量の増すほど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。酸化剤として Fe₂O₃ 以外のものを加えた場合も全く同様の結果が得られる。従つて Fe₂O₃ が觸媒的に作用するのではなく酸化剤より得られる酸素により滲炭窒化の促進されることがわかる。

以上のことは工業的應用の面に於て頗る重要な意義をもつ。即ち、従來一般的な強力滲炭剤として廣く使用されている BaCO₃ を含む固態滲炭剤は無酸化鋼に對しては強力な滲炭力を有するが、酸化鋼に對してはその能力は著しく減殺され何ら強力な滲炭剤ということとはできない。しかるに青化鹽系統の滲炭促進剤に於ては無酸化鋼に對しても BaCO₃ 系滲炭剤以上の滲炭力を有するが、酸化鋼に對しては BaCO₃ 系の數倍の滲炭力を有する上處理時間も著しく短縮されるのである。而して滲炭乃至復炭を必要とする工業製品の多くは酸化鋼であるからこの工業的意義は極めて大きいといはねばならない。要するに、青化鹽添加量に對し適量の酸化剤を添加すれば無酸化鋼に對して最も迅速且つ強力な滲炭剤が得られる。また酸化鋼に對しては、その固溶酸素が既に或る量の酸化剤を添加したと同様の効果があるから、鋼の固溶酸素量に應じて無酸化鋼より稍少量の酸化剤を添加して最も強力にして且つ迅速な表面硬化剤を得ることができる。これら添加量の定量的關係については後報に報告することにする。(昭和 27 年 12 月寄稿)

参考文献

- 1) E. C. Bishop: American Machinist, 94 (1950)

- No. 7 116
- 2) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952), No.8, 25
- 5) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952), No.9, 26
- 4) J. Hébert: *Technique moderne*, 18 (1926), 481
- 5) Ragatz & Kowalke: *Metals and Alloys*, 2 (1931), 290
- 6) Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*: (1932), Teil 59, Eisen, 956
- 7) 岩瀬, 佐野: 金屬の研究, 9 (1930)112
- 8) 河上: 東京工大學報, 7 (1938), 36
- 9) A. Bramley: *Trans Faraday Soc.* 31 (1935) 706
- 10) W. Eilender u. O. Meyer: *Arch. Eisenhüttw.*, 4 (1931), 343
- 11) P. Oberhoffer, H. Hochstein u. W. Hessenbruch: *Arch. Eisenhüttenw.*, 2 (1928-29) 725
- 12) 河上: 金屬理化學, (1947), 439
- 13) Drucker & Henglein: *Z. Physik. Chem.*, 437 (1931)
- 14) 佐藤, 並木: 日本金屬學會誌, 9 (1945) No.31,

軸受鋼の焼入組織に於ける粒界現象

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

久 道 卓*

A GRAIN BOUNDARY PHENOMENON IN THE HARDENED STRUCTURE OF BALL BEARING STEELS.

Takashi Hisamichi

Synopsis:

The dark stained net-work structure along grain boundaries was shown in the micro-structure of hardened high C low Cr ball bearing steels when etched with sodium picrate. This phenomenon was rather faint with the heating temperature at hardening was low but it became distinct and wider extending within the grains as the heating temperature increased.

This structure was not affected by cooling velocity.

This phenomenon was appeared in a case of the spheroidized structure was hardened, however, in a case of sorbitic structure the entire grain was darkened which makes it unrevealed, and it is resolved under higher magnification of a microscope as a acicular structure.

This structure was not troostite nor bainite which appeared in the isothermal transformation, but it was martensite and assumed that due to heterogeneity of the elements such as carbon. It seemed that this structure was the resultant of higher carbon content along the boundaries than within the grains which caused by the preferential dissolving of smaller cementite particles along grain boundaries in the spheroidized structure as the austenitizing temperature increased, and it had marked influence on the mechanical strength of ball bearing steels. The cause of the heterogeneity in the austenitizing was suggested to be the effect of chromium.

I. 緒 言

焼入された高 C 低 Cr 軸受鋼にはピクリン酸ソーダで腐蝕した場合にピクラール又はナイトール等による腐蝕では見られないような組織が結晶粒界に認められるものがある。

軸受鋼はよく球状化焼鈍の行われたものを通常 800~850°C に加熱し、球状セメントタイトの残留したオーステナイトを油冷又は水冷するのであるが、ピクリン酸ソーダ腐蝕によると残存球状セメントタイトは黒く着色し、着

* 不二越鋼材工業株式会社