

迅速液體滲炭窒化法の研究

足立 彰*・富田 清*

INVESTIGATION OF CARBONITRIDING IN THE ACTIVATED LIQUID

Akira Adachi Prof. Dr. Eng., and Kiyoshi Tomita

Synopsis:

A hard surface could be obtained rapidly and satisfactorily on low carbon steels by means of a cyaniding or liquid carburizing bath. Steel treated by this method absorbed both carbon and nitrogen from the molten salts. The carburizing and nitriding action depended primarily on the sodium cyanide catalized by the presence of alkaline earth salts—usually, barium, calcium and sodium salts. The bath activated in the presence of calcium cyanamide, caused the rate of penetration of carbon and nitrogen into steel to increase more effectively. The best results were obtained when the mixture consisted of 20% NaCN, 27% BaCl₂, 25% NaCl, 28% Na₂CO₃ and 3 g per 5 minutes CaCN₂ addition, and temperature were 800°C. The technique of the addition of cyanide must be followed under care, because calcium cyanamide decomposed very rapidly in the bath.

I. 緒 言

機械器具部分品として表面摩耗を受け易い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劑は青化ソーダを主とする熔融鹽浴中で比較的低温短時間で所期の目的を果すものであるが、尙一層迅速に此の目的を達するものを探究する爲鹽浴組成の種類、量及操業條件を種々變化させて調査した。特に石灰窒素、添加の方法及び量に就いて研究し極めて有効な結果を知つた。

II. 實 験 方 法

試料は 10mmφ×18mm で第1表の成分を持つ低炭

第1表 使用炭素鋼分析結果

| C | Si | Mn | P | S | Cu | Cr | Ni |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 0.07 | 0.01 | 0.53 | 0.011 | 0.024 | 0.17 | 0.08 | 0.01 |

素鋼である。鹽浴組成は第3表に示すものを主として NaCN, BaCl₂, BaCO₃, CaCN₂ の影響を調査した。

石灰窒素の組成は第2表に示す。

鹽浴槽は鋼管の一端を熔接した坩堝（内徑 40mm, 長さ 220mm）で之をエレマ爐で加熱する。各鹽類は第3表の配合のものを200g使用し鹽浴温度は 650°, 700°, 750°, 800°, 850°, 900°C の名温度で2時間試料を浸

第2表 石灰窒素の分析成分

| CaCN ₂ | (N ₂) | CaS | CaO | |
|-------------------|-------------------|------|-------|-------|
| 55.74 | 19.50 | 2.37 | 23.69 | |
| MgO | Al | Fe | Si | C |
| 0.94 | 1.82 | 1.81 | 2.74 | 12.12 |

漬、其の間 30 分毎に鹽浴を分析し NaCN 含有量を一定に保つ様に補給しながら操業する。又石灰窒素を用いた場合は5分毎に 1.5g 或は 3g づゝ投入しながら操業した。そして試料は取出後空冷し、800°C に真空加熱後水焼入を行い、試料を研磨機で傾斜に切り其の面に就いてピッカース硬度試験（荷重 5kg）を行い、ピッカース硬度—硬化深度 mm の曲線を畫く。

III. 實 験 結 果 (A)

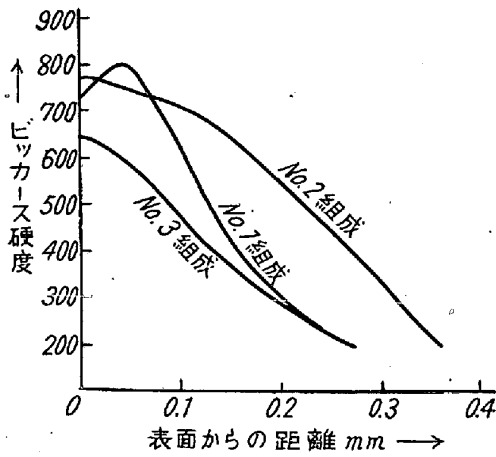
鹽浴組成中 NaCN の影響を見んが爲に第3表の No. 1 No. 2, No. 3 に就き 750°C, 800°C にて 1~5 時間處理せるものの硬化層を調査したが1例として 800°C 2 時間處理せるものを第1圖に示す。

圖に示す如く NaCN 20% の場合が効果最大で、次に

* 大阪大學工學部

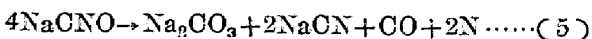
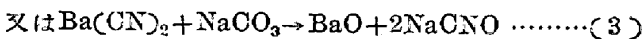
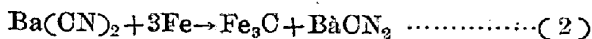
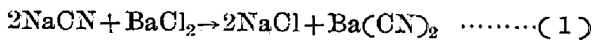
第3表 鹽浴槽の配合 (%)

| 番 號 | NaCN | BaCl ₂ | KCl | NaCl | Na ₂ CO ₃ | BaCO ₃ | CaCN ₂ |
|--------|------|-------------------|-----|------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| No. 0 | — | 45 | 30 | — | 25 | — | — |
| No. 1 | 10 | 50 | 12 | 8 | 20 | — | — |
| No. 2 | 20 | 27 | — | 25 | 28 | — | — |
| No. 3 | 30 | 25 | 20 | — | 25 | — | — |
| No. 4 | 20 | — | 25 | — | — | 55 | — |
| No.0' | — | 45 | 30 | — | 25 | — | 1.5g/5min |
| No.1' | 10 | 50 | 12 | 8 | 20 | — | // |
| No.2' | 20 | 27 | — | 25 | 28 | — | // |
| No.3' | 30 | 25 | 20 | — | 25 | — | // |
| No.4' | 20 | — | 25 | — | — | 55 | // |
| No.2'' | 20 | 27 | — | 25 | 28 | — | 3g/5min |



第1圖 No.1, 2, 3 配合のピッカース硬度—硬化深度の關係 800°C, 2hr, 800°C 水焼入

NaCN 10%, 最小なるものは NaCN 30% で豫想を裏切る結果が表われた。此は滲炭窒化機構として NaCN が直接滲炭窒化に與らず次の如き反應に従うものと思われる。

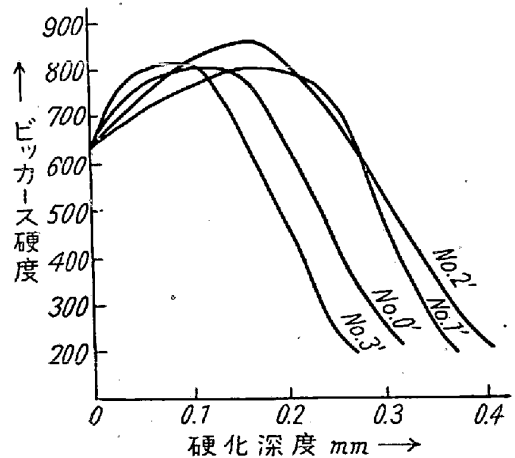


以上5式より NaCN は酸化して NaCNO となり此が分解して生ずる場合發生する C 又は CO 及び N が反應に與るものと考えられている故、NaCNO の生成量が丁度 20% NaCN の No.2 配合の場合が最大であつた爲此の實驗條件で最も効果が大きであつたと推察される。

BaCl₂, NaCO₃ の代りに BaCO₃ を配合したる No.4 組成のものは鹽浴の流動性悪く不規則な結果を示して思わしくない。然し此の鹽浴に於ては試料の窒素吸収量は相當大きい。

IV. 實驗結果 (B)

次に鹽浴組成 No.0, 1, 2, 3 のものに石灰窒素1.5g を5分間毎に加えた No.1', 2', 3' の操作時間2時間, 溫度 800°C, 取出後真空加熱, 800°C 水中焼入してピッカース硬度—硬化深度の關係を示すと第2圖の如し。

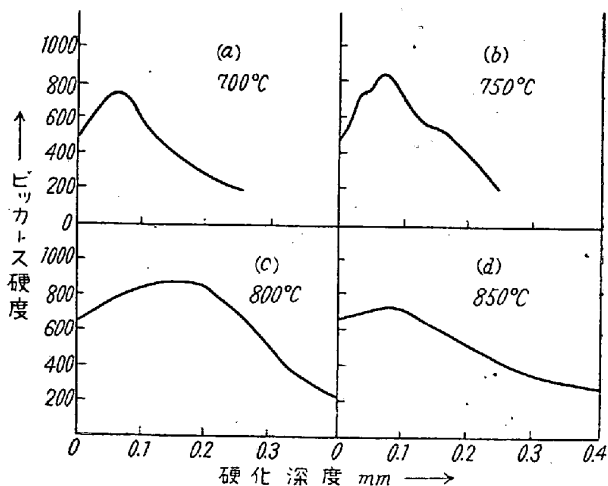


第2圖 No.0', 1', 3' 組成に依るピッカース硬度—硬化深度の關係

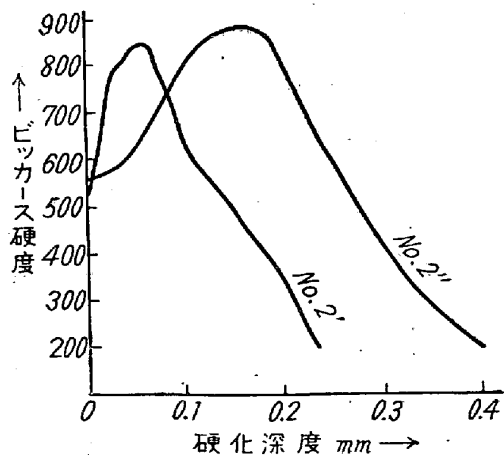
表面硬度は何れも 640 VHN, 最高硬度は No.0', 1' 組成は 820VHN, No.3' 組成は 810 VHN であるが, No.2' 組成は 860 VHN を示し, 又硬化深度も 0.4mm (200 VHN 迄の深さ) で最大であつた。No.3' は實驗結果 (A) と同様硬化深度, 最高硬度共最低の値を示した。然しながら以上4種の配合は石灰窒素を使用しない No.1, 2, 3 組成よりも硬度, 硬化深度共相當大なる効果を有するものである事が判る。又顯微鏡組織に於て No.1, 2, 3 組成に依るものは表面がマルテンサイト組織を示すが, No.0', 1', 2', 3' 組成のものは何れも Fe-C-N 系の化合物, 恐らく ε 相と思われる白色の層が明確に認められる。此の ε 層は 800°C 附近で最も

多く出来、其れ以上の温度では急激に減少し 900°C 附近では発見されない。又低温度では生成する速度が遅くなる。又此の層の硬度は低く、焼入前に於ては 200~300 VHN で焼入後 (800°C より水焼入) は 600VHN 程度であるが製品は美観を呈し、耐摩耗性は相当大である。

第3圖は No.2' 組成に依り 700°, 750°, 800°, 850°C の各温度で2時間処理し 800°C より水中焼入したものの、硬度—硬化深度の曲線である。此れに依り 800°C 操業の場合が石灰窒素の効果最大でε層も厚く〔表面より最高硬度に達する距離の大なる程ε層が大である〕最高硬度も大きい。850°C では硬化深度は大であるが〔中心部迄硬度増大している〕最高硬度は急激に減少する。これは石灰窒素が投入後直ちに分解し試料に何ら作用を與えずして逃げる爲である。



第3圖 No.2' 組成の鹽浴に於て 700°, 750°, 800° 850°C の各温度で2時間操業後水焼入、硬度—硬化深度の關係

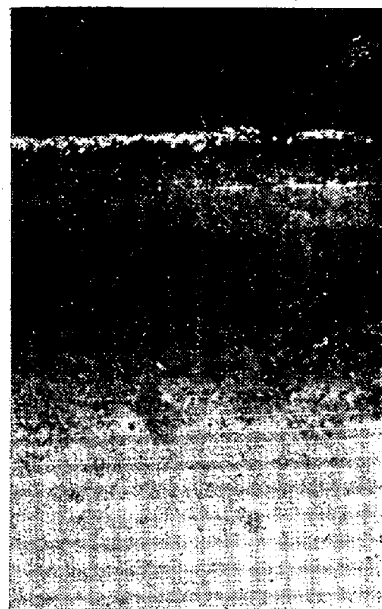


第4圖 No.2'' 組成による硬度—硬化深度の關係及び No.2' 組成の比較 操業温度 750°C

次に石灰窒素添加量を No.2' 組成の2倍即ち 3g を5分間毎に投入する No.2'' 組成で2時間、温度 750°C 取出後水焼入し硬度試験を行いたるものを第4圖に比較圖示す。此の場合 750°C で行いたるは 800°C では鹽浴の沸騰現象が激しく操業困難となる故である。此の様に石灰窒素の純度低い場合は鹽浴の流動性悪くなる。第4圖に示す様に No.2'' 組成に依るものは硬度 880VHN を示し又硬化深度も No.2' 組成の 800°C に依る者とほぼ同程度の値を示し No.2' 組成の 750°C よりも遙に大きい効果を得、又白色のε層の厚さも各組成中最大を示した。

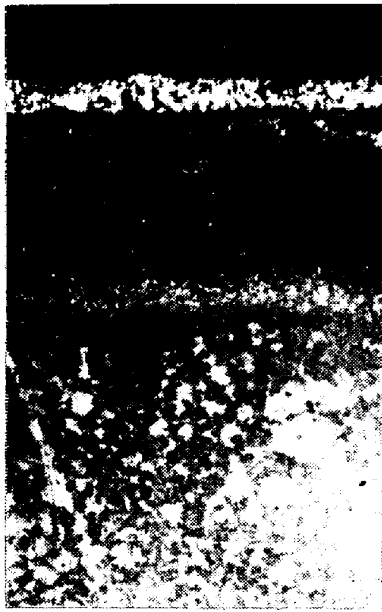
V. 顯微鏡組織に就いての考察

顯微鏡組織の判断は G. W. P. Rengstorff, M. B. Bever 及 C. F. Floe¹⁾ の協同研究を参考にした。寫真1は No.2' 配合の鹽浴で 800°C 2時間處理、800°C 水焼入を行つたもの、寫真2は No.2'' 配合の鹽浴で 750°C, 2時間處理後 800°C 水焼入を行つたものである。文献1は NH₃ 及 CH₄ ガスに依るガス滲炭窒化法を採用している。



寫真1 No.2' 配合, 800°C 水焼入, 100 倍, 4% ピクリン酸アルコール溶液腐蝕

顯微鏡組織は此とほぼ同様な結果を得るが操業温度と組織とは相當のずれがある。寫真1及び2は共に同じ組織を示す即ち最表面の白色部分は Fe-C-N 系のε層でありこの層の次に此れも又 Fe-N-C 系のオーステナイトとマルテンサイトの混合物があり内部に進むに従いマルテンサイトの混合割合が増大し遂にマルテンサイトの



寫眞2 No.2'' 配合, 800°C 水焼入, 100 倍, 4%
ピクリン酸アルコール溶液腐蝕

みになる。更に進めばマルテンサイトとフェライトの混合組織, 以上フェライトの量が増大しマルテンサイトはツルースタイト, ソルバイトと變化する。此の變化は N が滲透している範囲内で起り, N の透過がとゞかない部分はフェライト+パーライトと成つている。硬度は白色 e 層は比較的 low 600VHN 前後で次のオーステナイト+マルテンサイトはマルテンサイトの増加に比例して増大し全マルテンサイト層に於て最高 800~900VHN を示す。この層を過ぎるとフェライトが混合する故に硬度は急激に減少する。なお e 層とオーステナイト+マルテンサイト層の中間に黒色に表われる層がある。此れはセメントイトと思われるも明確でない。文献 1 に於ては Fe_3O と當量の $Fe_3 \times (x = C + N)$ の存在を X 線分析及化學分析により認めている。文献 1 と本研究の顯微鏡組織を比較すれば, 文献 1 は何れも CH_4 と NH_3 の混合ガスで 4 時間ガス滲炭窒化したものを操業と同一温度より油焼入を行つている。これに依れば 700°C の場合は最表面がセメントイト+e 相, 次に e 相, オーステナイト+マルテンサイトの順に成つていて本研究の 750°C, 800°C の組織と似ている。然し 760°C 及び 815°C に於ては何れも最表面がセメントイトで次にオーステナイト+マルテンサイトとなり e 層の存在を認めていない。處が本研究に於ては e 相の最も出來易い温度は 800°C であつて, 850°C に於ては文献 1 の 760°C 及び 815°C と同様な組織を見る故にガス滲炭窒化の場合と石灰窒素と青化ソーダを使用した液體滲炭窒化とは温度と組織と

の間に相當ずれがある事が分る。

V. 結 論

(1) No.1, 2, 3 配合, 即 NaCN 10%, 20%, 30% の中では No.2 配合の鹽浴が最も効果大きく No.1 が此れに次ぎ No.3 は最も効果少い。

(2) No.0, 1, 2, 3 配合のものに石灰窒素毎分 0.3g の割合で添加しながら操業する No.0', 1', 2', 3' 組成の中では(1)と同様 NaCN 20% の No.2' 配合が最も効果大で No.1', No.0', 3' の順に効果は減少する。

(3) 石灰窒素添加した場合は添加しない場合に比して窒化作用, 最高硬度, 硬化深度共に大でその効果は添加量に比例して増大するが毎分 0.6g 以上の添加量では鹽浴の流動性悪く沸騰現象を呈し操業困難となる。

(4) 石灰窒素を用いた場合, 其の効果最大を示す温度は 800°C である。それ以上の温度では操業困難で然も効果は全く無くなる。

(5) 石灰窒素を用いた液體滲炭窒化剤は CH_4, NH_3 の混合ガスに依るガス滲炭窒化剤よりも迅速に所期の目的を達し得る。此の場合顯微鏡組織は液體滲炭法の 750°C 及 800°C とガス滲炭窒化法の 700°C とが同じで前者 850°C の組織は後者の 760°C, 815°C と同様な結果を示す。

(6) $BaCl_2$ と Na_2CO_3 の代りに $BaCO_3$ を配合し石灰窒素を用いないで青化ソーダのみで操業した場合は効果が不規則であるが, 此れに石灰窒素を用いた場合はこの不規則性を緩和し, 滲炭効果は少いが, 滲窒効果は大となる。

(7) 石灰窒素使用に依り NaCN に依るシアンガスの人體に對する悪影響を減殺し得る。

(昭和 28 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) G. W. H. Rengstorff, M. B. Bever and C.F. Floe: Trans. Amer. S.c. Met, 43 (1951) 378/403
- 2) G. W. H. Rengstorff, M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. Amer. Soc Met., 43 (1951) 342/376
- 3) Robert. J. Peter: Metals Handbook (1948) 692
- 4) 高橋源助: 工大學報, 昭 12. 90
- 5) 足立 彰: 金屬學會誌, 1 (1937) 471
- 6) Oberboffer: 工業用鋼鐵(上) 邦譯, 360