

2) W. J. Groves: Industrial Heating, Jun. (1949)

3) F. E. Harris: Metal Progress, Jan. (1945) p. 84

酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (I)*

(都市ガスのかわりに空気又は酸素を用いる場合)

岡本正三*・白井直人**

ON THE CASE HARDENING OF STEELS BY MODIFIED GAS UTILIZING O₂ (I)

(Using Air or Oxygen instead of Town Gas)

Masazo Okamoto, Dr. Eng, and Naoto Shirai

Synopsis:

Following the last paper (Tetsu-to-Hagané, Vo. 39, 1953, No. 12, p. 1336), an atmosphere obtained by addition of the cyanide salt of optimum amount in a closed vessel pre-filled with air or oxygen instead of town gas was examined and found to be cheap and more powerful in the case-hardening of rimmed steel as well as of killed steel: the richer the concentration of C₂N₂O gas in the atmosphere, the more powerful its case-hardening ability.

The concentration of C₂N₂O became maximum by addition of the K₄Fe(CN)₆ 6gr per litre when air was used, and 33 gr per litre when oxygen is used. At these amount of the addition, the carbonitriding power became maximum in both cases. The mechanism of the carbonitriding on steels was also discussed.

I. 緒言

都市ガスに脱水黄血塩(以下これを単に黄血塩と呼ぶ)を添加すれば、ある添加適量に於いてそのガスの表面硬化能力は最大となるが、さらに添加量を多くすると却つてその表面硬化能力は減少する。この理由については発生機のシアンガスと都市ガス中の酸化成分との反応により生ずるシアンの変成ガスの濃度によるものであることを先に推論した¹⁾。即ち、この変成ガス成分の濃度の最大となる所に於いて滲炭窒化能力もまた最大となるのであるが、都市ガス中の酸化成分量は一定であるから、添加適量以上の黄血塩を加えても変成シアンガスの濃度は大とはならず却つて減少する。従つて変成シアンガスの濃度を更に大にして表面硬化能力を高めるには、都市ガスよりも更に酸化成分の多いガスを必要とする。しかし都市ガス中の酸化成分ガスは主として O₂, CO₂ よりなるが、O₂ を含むガスについて先ず考えられるのは最も簡単に利用できる空気である。

以上の理由より、ここでは空気を用いて都市ガスの場合よりも更に強力な表面硬化能力を有するガス雰囲気

を簡単な方法により作り、同時に光輝焼鈍をも行わんとする方法の研究について報告したい。さらに O₂ 単独ガスの利用により最も強力な表面硬化能力を有するガスを得ることができると予想されるとともに、この場合は黄血塩の O₂ に対する反応を更に明確ならしめることができると考えられるので、O₂ ガス中に於ける鉄鋼の特殊加熱法についても論及したい。

II. 試料及び実験方法

使用試料の化学組成を Table. 1. に示す。実験装置は前報¹⁾と同じものを用いた。先ず各試料を空気中で高温(900°C)及び低温(700°C)に於いて一定時間加熱した場合、及び O₂ 中で一定温度、一定時間加熱した場合に於ける黄血塩の添加量と滲炭窒化量との関係を求め次に変成シアンガス及びシアンガスのリムド鋼、キルド鋼に対する表面硬化能力の相違について比較検討した。

* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて講演

** 東京工業大学教授、工博

*** 同 工

Table. 1 Chemical composition of specimens used. %

Kinds of Steel	C	Si	Mn	P	S	W	Cr	V	Ni	Cu
Plain Low Carbon Steel	0.14	0.16	0.42	0.013	0.015	—	0.16	—	0.10	—
SUP3	0.87	0.27	0.36	0.030	0.010	—	—	—	—	—
18-4-1 High Speed Steel	0.92	0.35	0.49	0.035	—	15.85	4.88	0.52	—	—
Rimmed Steel	0.04	0.03	0.06	0.08	0.029	—	—	—	—	—
Armco Iron	0.01	0.00	0.02	0.02	0.03	—	—	—	—	0.03
Electrolytic Iron	0.009	0.00	0.01	0.01	0.00	—	—	—	—	0.01

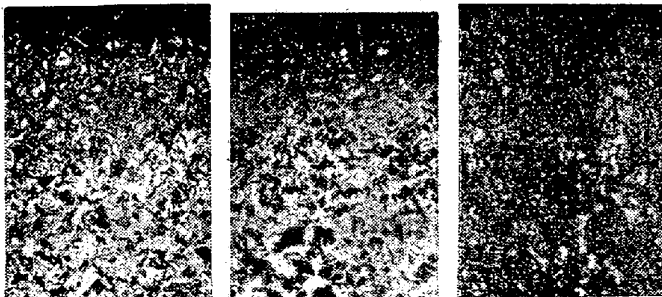
III. 実験結果とその考察

(1) 黄血塩添加量と滲炭窒化量

完全に結晶水を除去した黄血塩粉末を空気を気圏とせる密閉容器中に添加して 900°C-1h 及び 700°C-1h 加熱炉冷した場合及び O₂ ガスの密閉器中に於いて 800°C-1h 加熱炉冷した場合の各種試料の黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係を詳細に追究した。

a) 空気中にて 900°C-1h 加熱した場合

鋼のオーステナイト領域の温度に於ける処理についてみると、各試料とも黄血塩の添加により滲炭窒化を受けるため次第に重量増加を示し、6gr/lr で重量増加量は最大となるがこれ以上添加量を多くすると却つて重量は急激に減少する。また表面硬度及び硬化深さも 6gr/lr 添加で最大となるが、これ以上添加量を多くすると両者とも著しく小さくなる。Photo. 1 は黄血塩 6gr/lr にて 900°C-1h 加熱炉冷せる各試料断面の顕微鏡組織を示す。



(a) Plain Low carbon Steel (b) SUP3 (c) 18-4-1 High Speed Steel

Photo. 1 Carbonitrided layer of the specimens heated at 900°C-1h. by the addition of 6 gr K₄Fe(CN)₆/lr air followed by furnace cooling. (×300 etched with 5% picral)

b) 空気中にて 700°C-1h 加熱した場合

次に鋼のフェライト領域の温度に於ける処理についてみるに、700°C-1h 加熱炉冷した場合に於ける各試料

の黄血塩添加量と重量増加量、硬度変化及び硬化深さとの関係を求めるに、900°C-1h 加熱炉冷した場合と全く同様に、6gr/lr 添加した場合に於いて重量増加量、表面硬度及び硬化深さは最大となり、最もよく滲炭窒化が行われることを示している。

c) O₂ 中にて 800°C-1h 加熱した場合

O₂ の密閉気圏中にて各試料を 800°C-1h 加熱炉冷した場合の黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係をみるに空気中に於ける加熱の場合と同様の傾向を示す。黄血塩添加量と重量増加量との関係を Fig. 1. に、黄血塩添加と硬度変化との関係を Fig. 2. に示す。これより明らかな如く、黄血塩の添加により滲炭窒化量は急激に増加

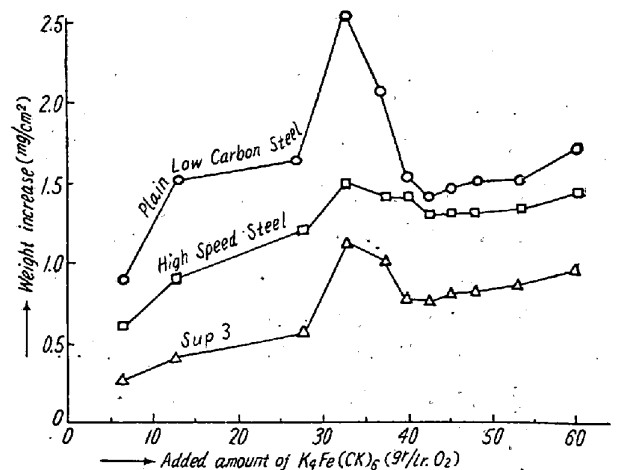


Fig. 1 Carbonitriding by heating at 800°C-1h. in atmosphere of oxygen added K₄Fe(CN)₆ followed by furnace-cooling.

し、33gr/lr O₂ で滲炭窒化は最もよく進むが更に添加量を多くすると滲炭窒化量は却つて減少する。黄血塩添加量を変えて加熱した場合の加熱温度と密閉器中の圧力との関係を Fig. 3. に示す。即ち、黄血塩は 350°~400°C の間に於いて酸化されるから、この温度範囲に於いては黄血塩の添加量の多い程圧力は著しく低下するが、

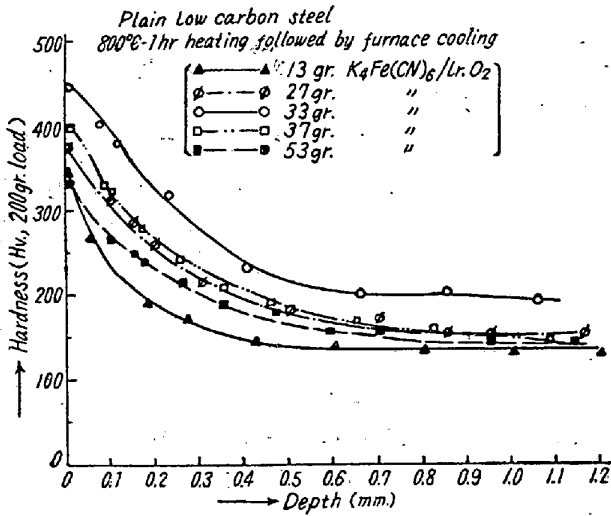


Fig. 2—(1)

Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens due to the added amount of the $K_4Fe(CN)_6$.

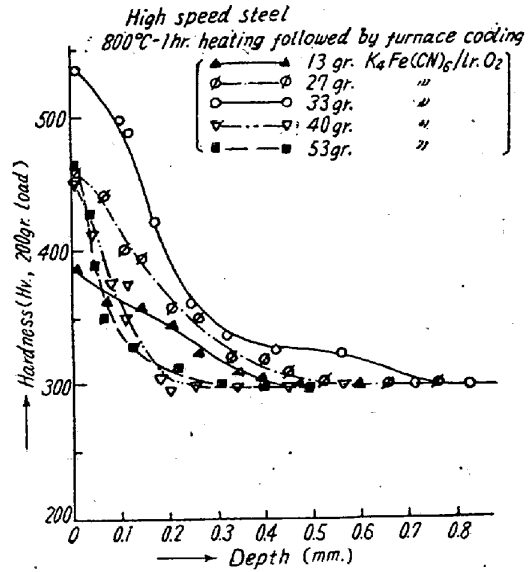


Fig. 2—(3)

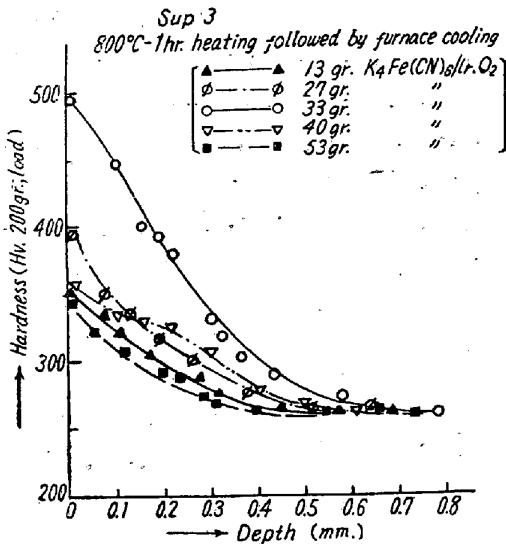
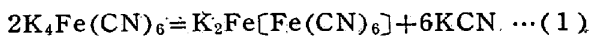


Fig. 2—(2)

600°~700°C になれば塩は分解してシアンガスを発生するから圧力は急激に上昇する。この圧力の増加は黄血塩添加量の多い程大である。

(2) 再び C_2N_2O の存在に関する論議

以上の結果を考察せんに、古く A. Etard 及び G. Bémont 両氏²⁾は黄血塩を真空中で加熱した場合の熱分解反応について論じているが、それによれば黄血塩は熔融し始める温度(略400°Cに当る)に於いて加熱する場合には何らのガス発生をみずに次の分解反応を起し、KCN と $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ とを生ずる。



さらにこれを赤熱すればシアンガスを発生する。

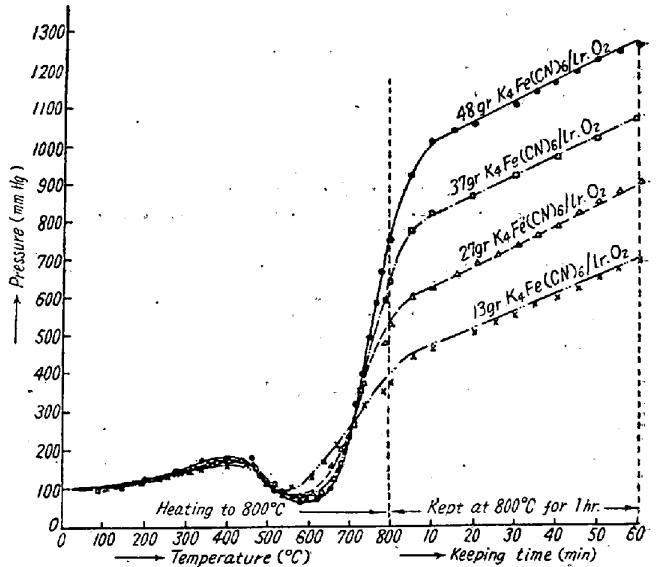
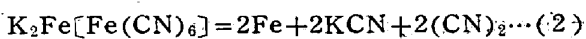
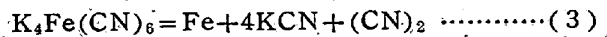


Fig. 3 Pressure change in a closed vessel during heating due to the added amount of $K_4Fe(CN)_6$.

(1) (2) を合わせると、黄血塩の熱分解反応は結局次の如くなる。



著者らは¹⁾先に熱天秤により空気中に於ける含水黄血塩の加熱変化を求めたが、350°Cより起る重量増加の量をさらに明確ならしめるため、前回の900°C迄の加熱時間約50分に対し、400°C迄の加熱時間に200分をかけて再測定を行つた。その結果を Fig. 4. の(1)に示す。これによれば含水黄血塩は100°C附近に於いて完全に結晶水を失つた後、350°C迄何らの重量変化なく、350°Cより400°C迄の間に於いてかなりの重量増加を示す、400°Cより570°C迄の間に於いては全く重

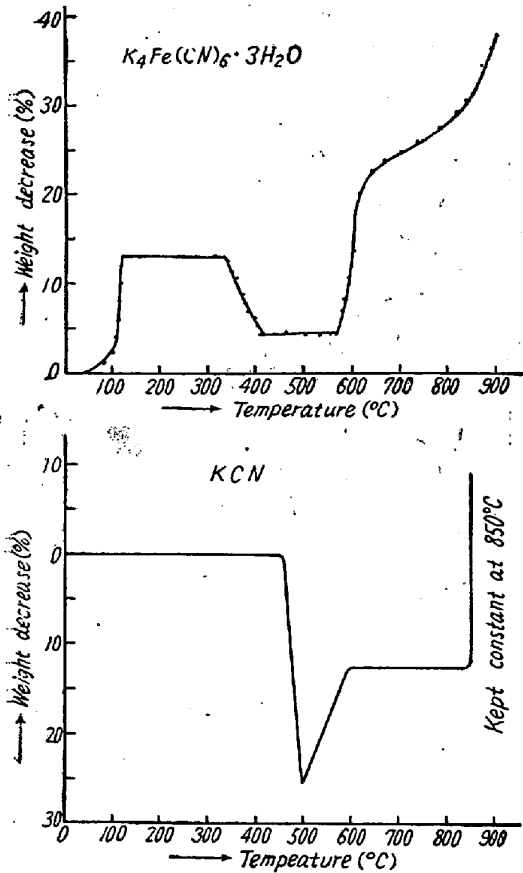
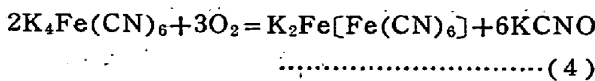


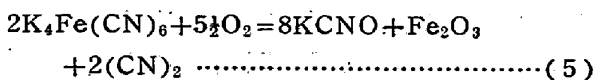
Fig. 4 Weight change of $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (upper fig.) and KCN (lower fig.) during heating.

量変化なく、570°C 附近より急激に重量減少を示す。

350°~400°C 間の重量増加量は再測定の結果によれば含水黄血塩1分子量に対し 8~11% の増加に当るが、これは次の如く考えられる。黄血塩はこの温度範囲に於いては (1) 式の如く分解する。しかして空中加熱の場合には発生機の分解塩 KCN が酸化して KCNO になるため重量増加が起るものと思われる。KCN は Fig. 4. の下図に示す如く 450°~500°C の間に於いて酸化が起るとされているが³⁾、もしも分解生成物の KCN が 450°C 迄 KCNO とならずにいるとすれば、450°~500°C の温度範囲に於いて重量増加が起らねばならないが、実測の結果は重量変化がないから、分解と同時に KCNO となるものと考えらるべきである。従つて黄血塩は 350°~400°C に於いて次の如く分解する。



又、一方次の分解反応を起して重量を増加することが考



えられるが、次の多くの理由から (5) の反応式の存在

は否定される。

1) Etard, Bémont 両氏はこの温度範囲に於いて真空中で何らガス発生が起らないことを認めている²⁾。

2) Fig. 3. の圧力変化に於いても、(5) 式を満足する黄血塩量(736gr × 1l / (5.5 × 22.4l) ≈ 6gr / lr. O₂)以上の多量の黄血塩を添加してもただガス吸収による減圧が現われるのみで、ガス発生による圧力の増加は認められない。

3) シアンガス発生が (5 式) により 400°C 附近で完了するとすれば、Fig. 4. に於ける 600°C 附近の著しい重量減少を説明することができない。

4) また同様に、Fig. 3. の圧力変化にみる如く、600°C 附近に於いてガス発生による著しい圧力の増加を示すが、このことも (5) 式によつては説明できない。

次に黄血塩を 600°C 以上に加熱すれば真空中に於いては (2) 式に従つて (CN)₂ ガスを発生する。しかるに、これを酸化性ガスを有する密閉器中に於いて加熱する場合には、発生機の (CN)₂ ガスは強力な還元作用を有するから酸化性ガスと結合することが考えられる。著者らは先に (CN)₂ ガスと酸素との結合状態として最も低次の酸化様式たる C₂N₂O から C₂N₂O₂, C₂N₂O₃ 等の高次の酸化様式をとりうることを、及び本表面硬化にあずかる主成分ガスは C₂N₂O であることを、実験の数値を基礎として間接的ながら理論的に推論したのであるが、その後古い文献に C₂N₂O⁴⁾ 及び C₂N₂O₂^{5)~7)} が存在することが報告せられていることがわかつた。

密閉容器中の O₂ 量に対し (CN)₂ ガス発生量が 2 倍又はそれ以上の場合には (CN)₂ と O₂ との結合ガスは C₂N₂O の形をとり、(CN)₂ ガスの発生量が 2 倍以下の場合には C₂N₂O の他に C₂N₂O₂ を生ずるものと思われる。

従つて黄血塩の適量の添加に於いて C₂N₂O ガスの濃度は最大となるが、空気の密閉気圏 (O₂ 21%, N₂ 79%) を用いた場合に於いては

$$368gr \times \frac{210cc}{22400cc} = 6.9gr / lr$$

O₂ 単独気圏の場合には

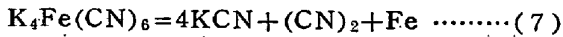
$$368gr \times \frac{1000cc}{22400cc} = 32.8gr / lr$$

の添加量の時に黄血塩は次式に従つて分解を起し、発生

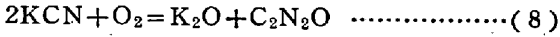


シアンガスはすべて C₂N₂O の形をとるものと思われる。

黄血塩添加量がこれより多い場合には過剰の黄血塩は次の如く分解する。



又、黄血塩添加量がこれより少ない場合には過剰の酸素は KCN と結合し、これは 850°C 以上に於いて次の如く分解する。



以上の式より発生ガスの濃度を求めることができるが O₂ 単独気圏中に於ける場合について 1 例を示せば Fig. 5 の如くである。

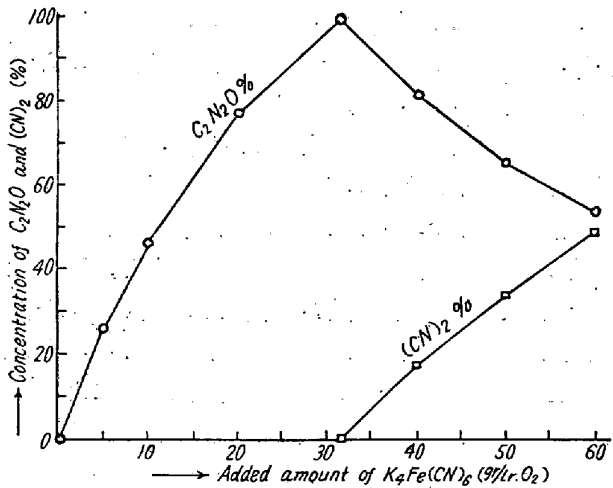


Fig. 5 Concentrations of heating atmospheres in a closed vessel containing oxygen due to the added amount of the K₄Fe(CN)₆

しかし実験の結果は、空気気圏、O₂ 気圏何れの場合に於いても C₂N₂O の濃度の最大の所に於いて最もよく表面硬化が行われ、黄血塩添加量がそれより少ない場合は勿論、添加量がそれより多い場合に於いても滲炭窒化量は急激に減少しており、このガス成分が滲炭窒化に最も有効であることがわかる。

一方、この現象が CO ガスの濃度が最大になるためによるものではなからうかとする議論は次の理由によつて当つていない。即ち、その場合の反応は (9) 式の如くになるから、CO ガスの最高濃度は空気気圏中に於いては

$$368\text{gr} \times \frac{210\text{cc}}{22400\text{cc}} = 3.4\text{gr/lr}$$

O₂ 気圏中に於いては

$$368\text{gr} \times \frac{1000\text{cc}}{22400\text{cc}} = 16.4\text{gr/lr}$$

となり、これでは以上の実験結果を説明することはできない。

上述のように C₂N₂O ガスの存在については古く文献があり、かかるガス成分の存在についての論拠は薄弱であつたが、著者らが一連の滲炭窒化に関する研究におい

てこの様なガス成分を考えるのは数多くの実験の結果を最も合理的に説明し得るが故であつて、その存在については間接的な論拠をもつにすぎないが、かようなガス成分の存在を肯定することは工学的には極めて有意義であると考えられる。純粋な理学的な立場にたつてこれを考えるならば本ガス成分の存在に関する直接的な確認を要求したくなるが、この点は本論文の目的の対象ではないのである。

(3) (CN)₂ ガス及び C₂N₂O ガスのリムド鋼キルド鋼に対する表面硬化能力の相違について

黄血塩を置く気圏を窒素と空気とにしてみると、前者の場合は鋼の表面硬化が著しく小さいことが予想されるが、これを確認する実験をキルド鋼を用いて行つた。

キルド鋼としては前記の肌焼鋼及び SUP3 を用いた。純 N₂ の気圏中に K₄Fe(CN)₆ 6gr/lr 添加したものと、空気の密閉気圏中に K₄Fe(CN)₆ 6gr/lr 添加したものと各々にこれらの鋼を入れ 900°C-1hr. 加熱炉冷した。その結果は Fig. 6. に示す如くで、予想された様に同一条件の処理にも拘わらず空気を用いた場合は、表面硬度高く硬化深さも深いに拘わらず、N₂ 気圏中のものは前者にくらべて硬化量が遙かに少ない。

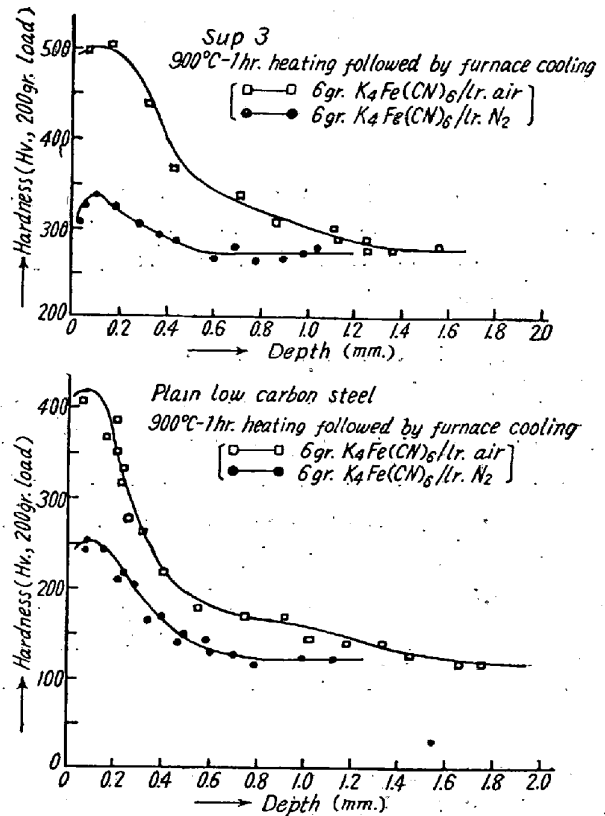


Fig. 6 Comparison of case-hardening and (CN)₂ for SUP3 (upper fig.) and plain low carbon steel (lower fig.).

次に試料中に含まれる酸素の多少がどのような影響をもつかを明らかにするために、純鉄のうちで、比較的酸素を多く含む Armco 鉄と酸素を全く含まない電解鉄とを用い、別に更に 0.04% C のリムド鋼を用いて上記2種の気圏中で 900°C-1h. 及び 700°C-1h. 加熱炉冷した。その結果の1例を Fig. 7. に示す。これより明らかな如く、一般に (CN)₂ ガス中では酸素量の多い Armco

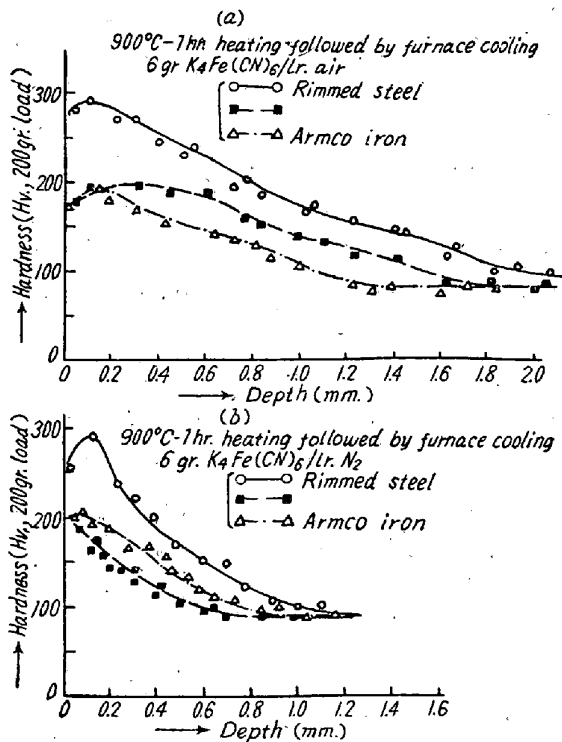


Fig. 7 Effects of gas constituents in the heating atmosphere on the carbonitriding of rimmed steels and killed steels.: (a) C₂N₂O (b) (CN)₂.

鉄の方が電解鉄よりよく硬化している。しかるに C₂N₂O ガス中に於いては反対に電解鉄の方が Armco 鉄よりもよく硬化している。なお、電解鉄、Armco 鉄に於いては不純物として含有される炭素の濃度は最大 0.015% 程度であるが、ここに用いたリムド鋼は 0.04% C を含んでいるため上記2種の純鉄の場合と一様に比較することはできない。しかし両図よりも明らかなように概して C₂N₂O ガスの方が (CN)₂ ガスよりもリムド鋼、キルド鋼の何れに対してもその表面硬化能力が大となっている。

(4) 滲炭窒化機構に関する考察

空気中に K₄Fe(CN)₆ 6gr/lr を添加して加熱した場合、発生する (CN)₂ ガスは殆んど C₂N₂O の形で存在し、これを純 N₂ 気圏中で加熱すれば (CN)₂ の形で存在する。従つて Fig. 6. よりも明らかな如く、C₂N₂O

ガスは (CN)₂ ガスに比し著しくキルド鋼に対する表面硬化能力が大なることがわかる。しかるに (CN)₂ ガスはリムド鋼の如き含酸素鋼に作用するとき、その酸素と作用して C₂N₂O の如き形をとるため、キルド鋼に対するときよりもその表面硬化能力は強くなる。従つて (CN)₂ ガス雰囲気中では電解鉄よりも Armco 鉄の方がよく硬化するのである。一方、C₂N₂O ガス中ではリムド鋼中の酸素はそれだけ過剰に存在するものとなるので却つて滲炭窒化を妨害するのである。

さて、それでは C₂N₂O ガスは如何なる機構によつて鉄を滲炭窒化するか。又、どうして C₂N₂O ガスは (CN)₂ ガスよりも表面硬化能力が強力であるか。これについて著者らは次の如く考える。

先ず滲炭現象についてみるに、普通滲炭の行われる温度に於ける鉄と炭素との親和力は極めて弱く、鋼材と木炭を接触せしめ真空中に於いて高温に加熱する場合はその滲炭量は極めて微々たるものに過ぎない¹⁰⁾。実際に滲炭が行われるのは CO ガス並に滲炭促進剤によるもので、その反応式は一般に次の如く現わされている。



この滲炭機構は次の如く考えられる。

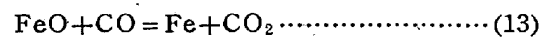
先ず鉄に CO ガスが吸着し、鉄の触媒作用によつて分解する。



ここに生じた発生機の酸素は炭素に比して著しく鉄への親和力が大であるから、次式により酸素は一旦鉄と結合する。



この FeO は CO ガスによつて (13) 式に示す如く還元され、発生機の活性化された鉄となる。



この鉄と (11) 式に生じた発生機の炭素とは容易に次式によつて結合して滲炭が行われる。



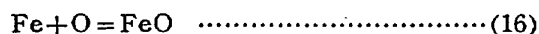
(11)~(14) 式を総括すると (10) 式となる。

即ち、鉄と炭素とは普通の状態に於いては極めて親和力が弱い、酸化還元を受けた鉄及び発生機の炭素の如く両者とも活性化された状態にある場合には容易に滲炭が行われるのである。

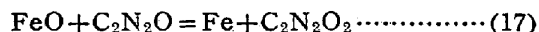
C₂N₂O ガスによる滲炭窒化機構についても同様に考えることができる。

(CN)₂ ガス自体は前記の実験よりも明らかな如く、鉄に対する親和力は極めて弱い、酸素は鉄に対して極めて大なる親和力を有する。従つて C₂N₂O ガスが鉄に

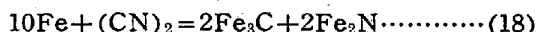
吸着しその触媒作用により分解して発生機の酸素とシアンとを生じ、この酸素は先ず鉄と結合する。



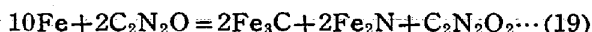
この FeO は C₂N₂O によつて還元され活性化された鉄を生ずる。



この活性化された鉄は容易に (15) 式の発生機のシアンと結合する。



結局次の如き反応式によつて滲炭窒化が行われる。



即ち、Fe 及び (CN)₂ はともに活性化された状態に於いて作用するので滲炭窒化が著しく行われるのである。しかるに (CN)₂ ガスの場合には Fe, (CN)₂ ともに活性化されていないからその表面硬化能力は微弱なのである。

IV. 結 言

空気中の酸素と発生機のシアンガスを反応結合せしめることにより得た変成ガスを用いて、最も経済的にして且つ強力な鉄鋼の迅速表面硬化法を提案した。この場合の主成分ガスは C₂N₂O で、このガスはキルド鋼のみならずリムド鋼に対しても強力な表面硬化能力を有することを確めた。即ち、

1) 空気の密閉気圏中に黄血塩を添加してゆけばある適量の添加に於いてその加熱ガスの表面硬化能力は最大となる。これは C₂N₂O ガスの濃度によるもので、このガスの濃度が最大となる時に最も滲炭窒化がよく進むのである。

2) O₂ の密閉気圏中に黄血塩を添加して加熱する場合、ある適量の添加に於いて C₂N₂O ガスの濃度は略 100% となり最も強力な表面硬化能力を有するガスを得ることができるが、この最も適当な添加量は理論式より求めたものと全く一致する。従つていかなる酸素濃度を

有するガスに対してもこの理論式よりその添加の最適量を容易に求めることができ、これによつて表面硬化を最も有効に行うことができる。

3) C₂N₂O ガスは (CN)₂ ガスに比してキルド鋼に対する表面硬化能力が数倍も強力であることがわかつた。その理由はこのガス成分が (CN)₂ ガスに比し、鉄鋼に対する親和力が著しく大なるためである。

4) C₂N₂O ガスはまた (CN)₂ ガスよりも含酸素鋼に対する表面硬化力が著しく大である。しかし C₂N₂O ガス中ではキルド鋼の方が含酸素鋼よりも硬化され易い。また (CN)₂ ガス中ではキルド鋼よりも含酸素鋼の方が硬化され易い。

5) C₂N₂O ガス成分の存在について論じ、滲炭窒化機構に関して新しい考察を加えた。

本研究に関し種々有益な御忠告を賜つた河上益夫先生に厚く御礼申し上げます。

本研究は文部省科学試験研究費の一部をもつて行われたものであつて当局に対して御礼申し上げます。

(昭和 29 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 白井: 「鉄と鋼」, **39** (1953), No.12, 1336
- 2) A. Etard and G. Bémont: *Compt. rend.*, **100** (1885), 108
- 3) 岩瀬, 佐野: 「金属の研究」, **7** (1930), No.2, 112
- 4) W. Vaubel: *J. Pr.* [2] **74**, 235; *C*, **II** (1906) 1638
- 5) J. Thiele: *B.* **26**, 2646; *C*, **II** (1893), 1087
- 6) L. Brickenbach and K. Kellermann: *Ber.* **58B** (1925), 786
- 7) P. Walden and L. F. Audrieth: *Cornell Univ. Chem. Reviews*, **5** (1928), 339
- 8) 河上: 「金属理化学」(1947), 414