

(2) その他の影響

過去3ヶ月間に於ける滲炭窒化操業に於いては炉壁に煤の堆積が認められたが、煉瓦の崩壊等の変化は何ら見受けられなかつた。温度計に及ぼす影響としては、保護管として18-8ステンレス管熱電対にアルメル・クロメル線を使用した2週間の使用にて、早くも還元性雰囲気のためクロメル線が侵され、真温よりも低い温度を示し始めた。焼入油としては140番タービン油と種油を4:1の割合に混合したものをを用いたが、完全とはいえずとも可成りの光輝性を保持し得た。

V. 結 言

焼入室を備えたガス滲炭炉に於いては、その取扱いに慎重を期さねばならず当社に於いても操業開始当時、焼入室に於いて爆発を起し、3ヶ月間の大修理を行つたこともあるが、ガスの取扱いについて充分その原理を理解し、適当なる装置を備えつけて適正に操作することにより危険性を完全に除去し得る。滲炭窒化に関しても当初憂慮された煉瓦中の鉄分と滲炭性ガスとの反応による煉瓦の崩壊とか其の他炉体に損傷を受けることなく滲炭窒化を行い得たので、本無酸化焼入用滲炭炉は一応成功したものと見える。

(106) 酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (III)

(酸化剤を使用する場合)

On the Case-Hardening of Steels by Modified Gas Utilizing O₂ (III)

(In the Case of Using Oxidizing Agents)

Naoto Shirai, Lecturer, et alius.

東京工業大学 工博 岡本正三
同 工〇白井直人

I. 緒 言

空気の密閉気圏中に適量の脱水黄血塩を添加すればその加熱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小さくなる。

黄血塩を適量以上に多量に加えてしかもその加熱ガスの表面硬化能力を低下せしめないためには黄血塩添加量に応じて適量の酸化剤を添加する必要がある。

しかして酸化剤としては、1) 熱分解により酸化性のガスを発生する化合物、2) 金属酸化物を挙げることができる。

本研究は、空気の密閉気圏中に適量以上の黄血塩を加え、これにさらに以上2種類の酸化剤を単独に、又は同時に添加した場合の加熱ガスの滲炭窒化能力について検討したものである。

II. 試料及び実験方法

使用した試料の鋼種及び実験装置は前報¹⁾と同じものである。実験の方法としては、加熱温度、加熱時間及び黄血塩添加量を一定にして酸化剤添加量を変えた場合の塩添加量と硬化量との関係を求めた。酸化剤は前に述べた如く2種類に大別されるが、熱分解により酸化性ガスを発生するものとしては黄血塩結晶水を、また金属酸化物としては Fe₂O₃ 粉末を選んだ。

III. 実験結果とその考察

(1) 酸化剤として黄血塩結晶水を添加する場合

空気の密閉気圏中に黄血塩約 6gr/lr 添加したときその加熱ガスの表面硬化能力は最大となるが、黄血塩添加量を 9gr/lr と一定にし、これにさらに黄血塩結晶水を添加し 900°C に1時間加熱炉冷した場合の各種鋼の硬化量について検討した。

先ず、結晶水添加量と重量増加量及び表面硬度との関係を求めるに、何れの鋼種に於いても結晶水の添加により重量増加量及び表面硬度は急激に増し、約 0.11gr H₂O/lr の添加で両者の値は略々最大値を示す。

Plain low-carbon steel	18-4-1 high-speed steel
900°C-1h heating	900°C-1h heating
followed by furnace cooling	followed by furnace cooling
(9gr K ₄ Fe(CN) ₆ + H ₂ O gr)/lr. air.	(9gr K ₄ Fe(CN) ₆ + H ₂ O gr)/lr. air.

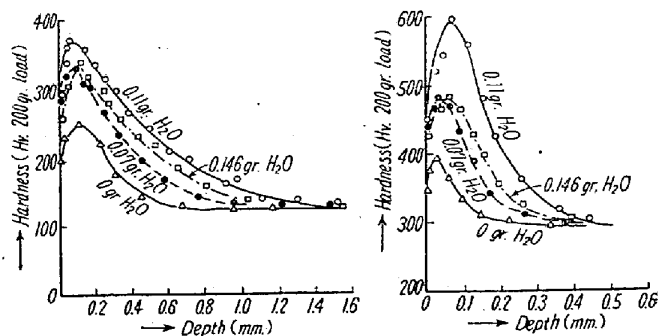
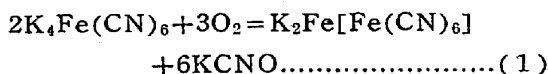


Fig. 1. Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens due to the added amount of the H₂O.

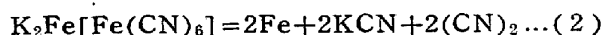
また、これら試料断面の硬度変化の1例を示せばFig.1の如くで、何れの鋼種に於いても結晶水0.11gr/lrの添加に於いて最もよく硬化していることがわかる。

この場合の密閉容器内の反応を考察するに、黄血塩と O₂ とは次の如く反応する。

350°~400°C の間に於いて



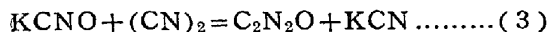
の如く分解し、ここに生じた K₂Fe[Fe(CN)₆] は約 600°~700°C に於いて



に従つてシアンガスを発生する。

このシアンガスが KCNO を還元するのであるが、

(1) 式に於いて黄血塩 2 分子量に対し O₂ 1 分子量が存在するような密閉気圏中ではこの発生機のシアンガスは



の如く KCNO を還元して C₂N₂O を生ずるが、この場合の反応式は結局



で示され、このときその加熱ガスの表面硬化能力は最大となる。空気の密閉気圏中では空気 1l につき黄血塩 6.9g 添加のとき、C₂N₂O の発生量並びに濃度は最大となるが、添加量 9gr/lr のときは (4) 式を満足するための O₂ は 274cc を必要とし、結局その場合 O₂ は 274 cc-210cc=64cc 不足となる。

しかして H₂O も O₂ と同じ酸化性ガスであり、酸素当量にして H₂O 1 分子量は O₂ $\frac{1}{2}$ 分子量に相当するから、64cc 不足する O₂ を H₂O にて補うには

$$18gr \times \frac{64cc}{11200cc} = 0.103gr/lr$$

の結晶水を添加すればよいことになるが、実験の結果もよくこれと一致し、H₂O 約 0.11gr/lr の添加では何れの鋼種に於いても滲炭窒化量が最大となつている。

(2) 酸化剤として Fe₂O₃ を添加する場合。

空気の密閉気圏中に黄血塩 9gr/lr を添加し、これにさらに Fe₂O₃ 粉末を添加して 900°C-1h 加熱炉冷した場合の各種鋼の硬化量に及ぼす影響について検討した。

先ず Fe₂O₃ 添加量と各種鋼の重量増加量及び表面硬度との関係をみるに、何れの鋼種に於いても Fe₂O₃ の添加により次第に重量増加及び表面硬度は大となり、Fe₂O₃ 添加量 5gr/lr のときに両者とも最大値を示す。また、各種鋼断面の硬度変化を示す Fig. 2 よりもわかるように、何れの鋼に於いても 5gr Fe₂O₃/lr の添加で最もよく硬化が進んでいる。

この場合の器内の反応を簡単に考察すればおよそ次の如くである。

Plain low carbon steel
900°C-1h heating
followed by furnace cooling
(9gr K₄Fe(CN)₆ + Fe₂O₃ gr)/lr. air.

18-4-1 high speed steel
900°C-1h heating
followed by furnace cooling
(9gr K₄Fe(CN)₆ + Fe₂O₃ gr)/lr. air.

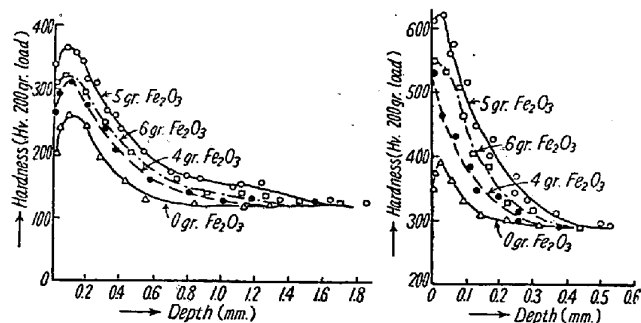
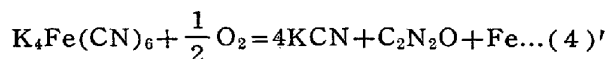
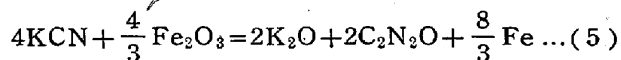


Fig. 2. Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens due to the added amount of the Fe₂O₃.

先ず黄血塩は 600°~700°C に於いて主として空気中の O₂ と



の如く反応し、ここに生じた KCN は 850°C 以上に於いて Fe₂O₃ と作用し



なる反応式に従つて C₂N₂O を発生するものと考えられる。しかして黄血塩 9gr/lr 添加時に於いて (5) 式を満足する Fe₂O₃ の添加量は

$$\left(\frac{4}{3} \times 160gr\right) \frac{9gr}{368gr} = 5.22gr Fe_2O_3/lr. air.$$

となる。すなわち、Fe₂O₃ 添加量 5.2gr/lr のときに C₂N₂O の発生量及び濃度は最大になるから、ここに於いて最も滲炭窒化が進むものと考えられることができるが、実験の結果もよくこれと一致している。

以下紙面の都合上項目を列記するに止める。

- (3) 酸化剤として Fe₂O₃ と H₂O とを同時に添加した場合。
- (4) 加熱時間の影響について。
- (5) 塩添加量と試料表面積との関係について。

IV. 総 括

黄血塩の滲炭に關係のある熱分解反応には 600°~700°C に於ける第一次分解、及び 850°C に於ける第二次分解の 2 種類があり、前者には主としてガス状の酸化剤を添加することが、また後者には金属酸化物の如き固態の酸化剤を添加することが表面硬化に有効であること

を確めるとともに、その間の酸化剤と塩との反応機構について考察した。その要点は次の如くである。

1) 空気の密閉気圏中に最適なる約 6gr/lr 以上の黄血塩を添加してしかもその表面硬化能力を高めんとするには適量の酸化剤を添加する必要がある。

酸化剤として結晶水を添加した場合の硬化量を各種鋼について求めた結果、理論的に C_2N_2O の濃度の最大になる所に於いて最もよく硬化も進んでいることを見出した。さらに酸化剤として Fe_2O_3 を添加した場合について種々の条件の下に実験を進めた結果、この場合も理論的に C_2N_2O の濃度の最大となる所に於いて硬化量も最大となることを確め、その場合の Fe_2O_3 と $K_4Fe(CN)_6$ との間の反応について考察を加えた。

2) 酸化剤としてガス成分を添加する場合には、主として $600^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ の第一次分解に於いて C_2N_2O を生ずるが、酸化剤として金属酸化物を添加する場合には、前者よりかなり高温の $850^{\circ}C$ 以上に於いて C_2N_2O を生じ、しかもこの反応は前者よりもかなり長い時間継続するから、金属酸化物を添加する場合には、加熱時間を長くしても滲炭窒化能力が急激に失われることはない。ガス成分の酸化剤は、硬化層を浅く表面硬度を高くする場合に適している。

1) 岡本, 白井: 「鉄と鋼」 「酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化」(I): 近く本誌に掲載予定

(107) 酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (IV)

(容器材料に関する研究)

On the Case-Hardening of Steels by Modified Gas Utilizing O_2 (IV)

(On the Material of the Container)

東京工業大学 岡本研究室 工 白 井 直 人

Naoto Shirai.

I. 緒 言

密閉容器中に於いて一定量の発生ガスにより表面硬化を行なうには、その容器材料がガスを吸収しないもので

あることが特に重要なことである。一般に硬化すべき鋼の単位表面積に対する発生ガス量が少くなるほど、鋼の硬化量は減少しガスの表面硬化の効率は低下する。従つてこの効率を落さないためにも容器材料が表面硬化を受けないものであることが最も好ましいことであり、また容器の寿命の点からみてもガス吸収のない材料を必要とするのは当然のことである。

表面硬化用の容器材料として一般に鋼を使用するが、この場合には何れの鋼種に於いてもガス吸収を免れないから、これを防ぐためには表面に防護被膜を作る方法が考えられる。

本研究は種々の鍍金を施した鋼及び Al 拡散鋼につき、その防護作用について検討したものである。

II. 試料及び実験方法

試料としては Table 1 に示す如き組成をもつ肌焼鋼、Cr-不銹鋼及び 18-8 不銹鋼を使用した。

先ず肌焼鋼に 4 種類の鍍金を施した後、これを黄血塩 7gr/lr 添加せる空気密閉器中で $900^{\circ}C-1h$ 加熱炉冷してその硬化量を求め、さらに同じ条件で種々の鍍金を施した鋼を数回繰返し加熱した場合について比較した。

次に肌焼鋼、Cr-不銹鋼及び 18-8 不銹鋼に Al 拡散処理を施した後、その表面を酸化したものについて滲炭窒化処理をしてその防護作用を比較検討した。

III. 実験結果とその考察

(1) 各種鍍金鋼の比較

肌焼鋼に

- 1) Ni 鍍金 (鍍金層の厚さ, $5 \sim 7\mu$)
- 2) Ni+Cu 鍍金 (表面 Ni, 地 Cu; 鍍金層の厚さ, $14 \sim 18\mu$)
- 3) Cr+Ni+Cu 鍍金 (表面 Cr, 地 Cu; 鍍金層の厚さ, $11 \sim 14\mu$)
- 4) Cr+Ni 鍍金 (表面 Cr, 地 Ni; 鍍金層の厚さ, $7 \sim 12\mu$)

の如き 4 種類の鍍金を施した後、黄血塩 7gr/lr 添加せる空気の密閉器中で $900^{\circ}C-1h$ 加熱炉冷した。この場合

Table 1. Chemical compositions of specimens.

Specimens	Chemical composition (%)								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	Ti
Plain low-carbon steel	0.14	0.16	0.42	0.16	—	0.013	0.015	—	—
Cr-stainless	0.04	0.39	0.42	22.09	tr.	0.018	0.010	1.00	0.04
18-8 stainless	0.06	0.63	0.90	18.17	8.73	—	—	—	—