

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	—	—	—	—

Material: Plain low-carbon steel
 900°C-1h heating followed by furnace-cooling
 $K_4Fe(CN)_6$ 7gr/lr. air added.

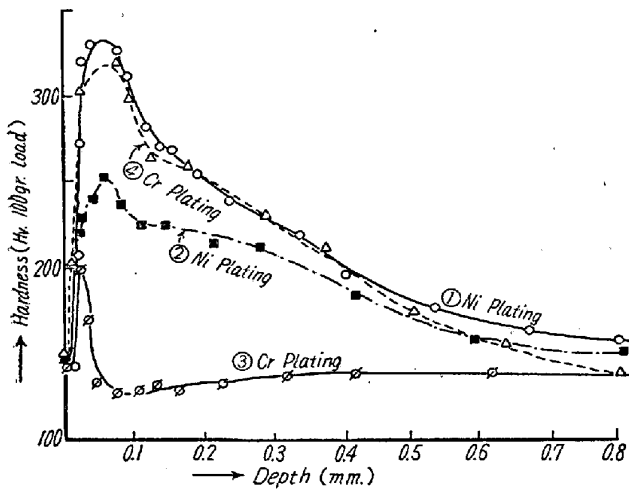


Fig. 1 Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens preplated with various kinds of metals due to carbonitriding.

の各種鍍金鋼断面の硬度変化を Fig. 1 に示す。これよりもわかるように Ni だけを鍍金したものが最もよく硬化しており、Ni 層の上にさらに Cr 鍍金をしたものは Ni だけを鍍金したものよりやや硬化度が少ないが、両者の差は僅かである。この両者は4種の鍍金鋼の中では表面硬化に対する防護作用が最も少ない。

地に Cu 鍍金した後 Ni 鍍金を施せばかなりよくなるが、その上にさらに Cr 鍍金を施した3)が最も防護被膜として有効であることがわかる。

Material: Plain low-carbon steel
 Cr plating (Cr+Ni+Cu)
 900°C-1h heating followed by furnace-cooling and its repeating several times.; $K_4Fe(CN)_6$ 7gr/lr. Air added.

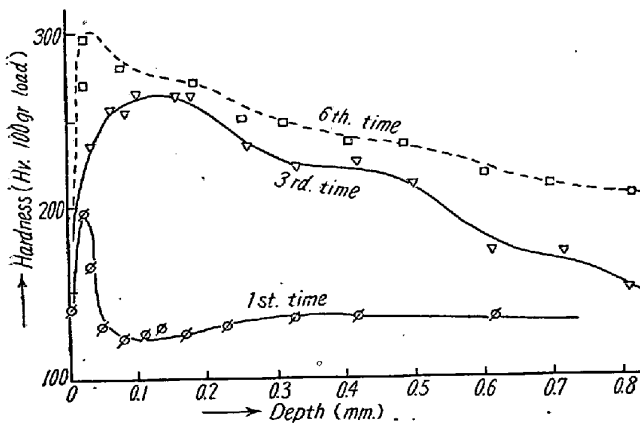


Fig. 2 Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens preplated with Cr due to repeating of carbonitriding treatment.

以上4種の中、比較的効果のある2), 3)について同じ条件で繰返し表面硬化を行った場合の重量変化と硬度変化とをみるに、両者とも繰返して加熱するごとに次第に重量は増加しかなり硬化される。1例として Cr 鍍金鋼についてこの場合の硬度変化を示せば Fig. 2 の如くである。

次に実用の面に於いて比較するに、加圧密閉のできる軟鋼製管に1つは3)の Cr 鍍金を施し、1つはそのまものを用い、その中に黄血塩を添加し肌焼鋼に滲炭窒化を行った結果、前者に於いては著しく硬化が行われたのに反し、後者に於いては余り硬化が進まず実用の点に於いても Cr 鍍金がかなり有効であることがわかった。

(2) Al 拡散処理せる鋼について。

肌焼鋼を Al 粉末 49%, Al_2O_3 粉末 49%, NH_4Cl 2% の混合粉末中で 1000°C-3h 加熱炉冷して Al の拡散層を作った。その後これを空中で、① 900°C-1h, ② 1000°C-2h, ③ 1000°C-4h 加熱したのについて900°C-1h 黄血塩 7gr/lr. air 添加せる密閉器中で加熱炉冷して各試料断面の硬度変化を求めると、Fig. 3 に示す如くである。これによれば、900°C-1h 空中加熱を行った試料ではかなり内部まで硬化が進んでおり、滲炭窒化防止には大して効果がない。空中で 1000°C-2h 加熱したものは①にくらべればかなり防止の効果があるが、まだ滲炭のあとが見受けられる。しかるに③の 1000°C-4h 空中加熱のものは全く硬化を受けておらず最も滲炭防止

Material: Plain low-carbon steel
 (0): 1000°C-3h calorizing
 { ①: Calorizing and then oxidizing (900°C-1h) }
 { ②: " " " " (1000°C-2h) }
 followed by carbonitriding
 (900°C-1h 7gr $K_4Fe(CN)_6$ /lr. air).

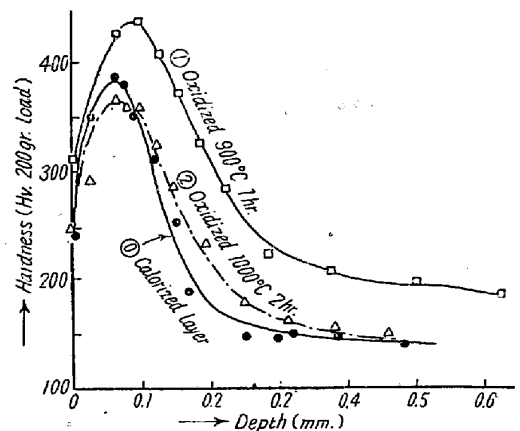


Fig. 3 Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens due to (0): calorizing and ①, ②: calorizing, oxidizing and then carbonitriding.

に効果のあることがわかった。②の試料でも加熱回数を重ねると著しく硬化を受けるが、③の試料は繰返し十数回加熱しても殆んど全く硬化せず最も効果のあることがわかった。

この滲炭防止の理由としては、単に Al 拡散層のみにては極めて滲炭防止作用が少く、滲炭防止に著しく効果のあるのは主として Al 拡散層表面に生ずる Al 酸化物によるものであることを実験的に確めた。しかしこの場合に於いてこれらの拡散層の厚いほど防止に有効であることはいうまでもないことである。

次に不銹鋼についてみるに、Cr 不銹鋼、18-8 不銹鋼とも Al 拡散を施さないものは著しく表面硬化を受けるが、これに Al 拡散層を作りその後 1000°C-4h 空中加熱を施したものは著しく滲炭窒化に対する防護作用があることを確めた。

また、これらと肌焼鋼とを比較するに、肌焼鋼と雖も Al 拡散後十分空中加熱したものは不銹鋼のそれらに比して全く遜色のないことを知った。

IV. 総括

鋼をガスにより表面硬化を行なうにはガスの表面硬化の効率という点から見ても、また容器の寿命という点からみても容器材料が表面硬化を受けないものであることが好ましいことである。しかし、本研究に於いては鍍金鋼及び Al 拡散鋼について種々の実験を行つた結果、鋼表面に Al を拡散させた後、これを十分空中で加熱したものが著しく滲炭窒化に対して防護作用のあることがわかった。その具体的データを述べれば次の如くである。

1) 肌焼鋼に種々の鍍金を施したものの滲炭窒化防護作用について比較した結果、Cu の地に Ni, Cr を鍍金した Cr 鍍金が最もすぐれ、Cu 地に Ni 鍍金をした Ni 鍍金がこれについており、Ni 単独の鍍金が最も劣ることがわかった。しかし、最良の鍍金鋼でも数回滲炭窒化を受けるとかなり硬化されることがわかった。

2) 肌焼鋼に Al を拡散させたものは容易に滲炭窒化を受けるが、これをさらに空中で加熱すれば著しく防護作用がでてくることがわかった。空中に於ける加熱温度及び加熱時間が高く且つ長いほど効果的であるが、それは主として表面に Al の酸化物層ができるためであり、同時にこれらの拡散層が厚くなるためにもよる。

3) Cr 不銹鋼、18-8 不銹鋼も Al 拡散処理を施さないものは著しく滲炭窒化を受けるが、これに Al を拡散させた後、十分空中加熱をすれば滲炭窒化を受けること

が殆んどなくなる。しかし肌焼鋼といえども同様の処理を施したものは不銹鋼に比して全く遜色がない。

(108) 不銹鋼の光輝加熱に関する研究

On the Investigation of the Bright Heating of Stainless Steel.

Masuo Kawakami, Dr. Eng. Lecture et alius.

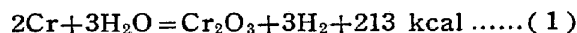
東京工業大学 理博 ○河上 益夫
同 染野 檀

元来、不銹鋼の光輝加熱は困難なものとされている。その理由は不銹鋼に含まれるクロムが高温において強固な酸化膜を造るためである。炭素鋼の光輝加熱に用いられる雰囲気中でステンレスを加熱すれば、たちまち酸化する。それでステンレスの光輝加熱は十分な注意をもつて精製した水素、窒素またはアンモニア分解ガス中で行うのが一般である。

いま、たとえば鉄の光輝加熱を 1000°C で行う場合に雰囲気として水素を用いるものとするれば不純分として許容される水蒸気量はおよそ 40% である。従つて工業用水素をそのまま何の懸念もなく使用し得るものである。

しかるにステンレスの場合は工業水素をそのまま用いては、強く酸化が起る。その理由を考えるに工業用水素に含有されている有害不純成分の酸素あるいは水蒸気による酸化に因る。いまこの水素を加熱銅触媒に通じて先ず酸素を水蒸気化する。ついで、これを実験室的に乾燥した後に、その水素中でステンレスを 1000°C に加熱してみれば 10 分ぐらいの短時間ですでに緑に着色する。これはステンレスの表面におけるクロムが先ず酸化し、さらに内部のクロムが表面に拡散し来たつて、酸化を継続し、ついに酸化クロムの薄層を形成することによる。

クロムに対する水蒸気の酸化作用を化学式で表わせば



平衡恒数 $K_1 = P^3_{\text{H}_2} / P^3_{\text{H}_2\text{O}}$

この平衡について熱力学的に概略の計算を行えば、Table 1 の結果が得られる。

Table 1

Temperature (C)	$\log_{10} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$
800°	-12.5
1000°	-10.2
1200°	- 8.5

この表から推察されるように上記の反応を阻止するためには水素中の水蒸気量は極度に抑制されねばならない。これを工業的に行うには完全なる設備を要し、多額