

2. 塩基性電弧炉の酸化期の脱水素は脱炭反応による $\text{CO} + \text{CO}_2$ 気泡に伴われて物理的に除去されるものであつて、脱水素量は $[\text{H}]^2 \times \Delta[\text{C}]$ と比例する。酸化末期の $[\text{O}] > 0.02\%$ に於いては、それ以上の $[\text{O}]$ の増加が $[\text{H}]$ を減少するに必ずしも必要でない事を示した。

3. 塩基性電弧炉の還元初期の $[\text{H}]$ の急増する理由を熔鋼の急速な脱酸による $[\text{H}]$ 受入能の増大する結果として炉床、残留する酸化滓、添加される石灰、加炭剤その他の含有水分、水素分が熔鋼に加わるものとした。この経過中 $[\text{O}]$ と $[\text{H}]$ とは互に関連を保ちつつ変化し、個々の溶解に就いて酸化末期と還元初期の $[\text{H}]^2 \times [\text{O}]$ の値の比率が略々一定値をとることを示した。

4. 合金肌焼鋼、中炭素構造用合金鋼及び高炭素含有鋼に就いて出鋼 $[\text{H}]$ と $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の関係を求め、溶解温度の高い低炭素鋼程 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の影響を強く受け、還元期に炉内の強還元性となり易い高炭素鋼程 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 以外の因子の影響を強く受ける傾向のあることを認めた。

本研究は村上武次郎先生の御懇篤なる御指導の下に大河原社長、玉置研究部長、石原製鋼部長、森脇研究課長安藤製鋼課長各位の御指導に依つて遂行された。装置の製作は森俊雄君、ガス分析の実施は宇野誠一君、計数の

整理は吉村恒夫君と森俊雄君の手を煩した。茲に各位に厚く御礼申上げる次第である。(昭和29年11月寄稿)

文 献

- 1) C. Sykes 等 (5), C. E. Sims, G. A. Moore & D. W. Williams: Proc Elec. St. Conf. 5 (1947) 106
S. Carter: Proc. Elect. St. Conf. 7 (1949) 267
P. Herasymenko & P. Dombrowski: Arch. Eisenhütt. 14 (1940) 109
H. Wentrup, H. Fucke & O. Rief: St. u. Eisen 69 (1949) 117
E. Piper, H. Hagedorn & H. Backs: St. u. Eisen 73 (1953) 817
- 2) 澤 繁樹: 鉄と鋼, 38 (1952) 1026
- 3) 児玉藤雄, 宮元康雄: 第3回品質管理大会講演要旨 21 (1953)
- 4) Basic Open Hearth Steelmaking. A.I.M.E. (1951) 652
- 5) C. Sykes, H. H. Burton & C. C. Gegg: J. Iron & Steel Inst. 156 (1947) I 155

酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (II)*

(気圏として CO_2 を使用する場合)

白 井 直 人**

ON THE CASE HARDENING OF STEELS BY MODIFIED GAS UTILIZING O_2 (II)

(In the Case of Using CO_2)

Naoto Shirai

Synopsis:

Steels of various kinds were heated in a closed vessel containing CO_2 with the cyanide salt of optimum amount, and both the powerful carburizing action of the formed atmosphere and the reaction between the cyanide salt and CO_2 were explained.

The result of the experiment showed that the carbonitriding power of the atmosphere became maximum, irrespective of the kind of steels, by the addition of about 16 gr $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ per litre CO_2 , which coincided well with the theoretical estimation that the concentration of $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ became maximum by the addition of 16.4 gr $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ per litre CO_2 .

As to the case depth and the surface hardness in relation to the heating temperatures, the former generally became the larger but the latter the lower, the higher the heating temperature was raised. In specimens treated at higher temperatures, the maximum hardness was obtained at the inner portion slightly distant from the surface. This was presumably due to

* 昭和29年4月本会講演大会にて講演 **東京工業大学岡本研究室

the fact (1) that, at the surface of such specimens, the matrix phase was too rich in the carbon and the nitrogen, to be hardenable and moreover its amount was small; (2) that, at the inner portion slightly distant from the surface, the amount of the matrix, having optimum concentration of carbon and nitrogen for the good hardenability, became large and that of the proeutectoid constituents small, causing maximum hardness in the carbonitrided layer, and then (3) that, in the further inner portion the hardening effect became small, because the carbon and the nitrogen content decreased.

I. 緒 言

先に、都市ガスに脱水黄血塩（以下単にこれを黄血塩と呼ぶ）を添加するとき、その適量の添加でガスの表面硬化能力が最大となつて著しく滲炭窒化が進むこと及びその場合のガス反応の機構について考察した¹⁾。都市ガス中の酸化成分は主として O₂ 及び CO₂ であるが、都市ガス中には種々の成分ガスが混合されているので実際の反応はかなり複雑であろうと推測される。そこで、黄血塩を分解せしめる酸化性の気圏を例えば酸素、空気、CO₂ の如き単純なガスとして研究することの必要を認め、その中、前二者については既に前報²⁾ で取扱つてある。ここでは残る CO₂ について変成ガス雰囲気ガが鋼に対して如何なる硬化挙動を示すかを詳細に検討した。すなわち CO₂ ガス中に於ける黄血塩添加量と滲炭窒化量との関係を実験と計算とによつて追求し、CO₂ 中に於ける黄血塩の分解結合の諸反応を明らかにした。また滲炭窒化による硬化曲線について考察を加えた。

II. 試料及び実験方法

試料に供した鋼種及び実験装置は前報²⁾ と同じものである。CO₂ ガスは水素発生装置を用いて CaCO₃ と稀塩酸とを反応せしめて得たものを用いた。先ず各試料を一定温度に於いて一定時間加熱した場合に於ける塩の添加量と硬化との関係について考察し、次に塩添加量を一定にし一定時間加熱した場合の滲炭窒化に及ぼす加熱温度の影響について検討した。

III. 実験結果とその考察

(1) 黄血塩添加量による滲炭窒化効果

CO₂ 密閉気圏中へ黄血塩を添加して加熱した場合、試料は滲炭窒化を受け、16g/lr 附近に於いて表面硬度及び重量増加量は最大となり、ここで滲炭窒化は最もよく進むが、さらに添加量を多くすると却つて滲炭窒化は進み難くなる。これを図示すれば Fig. 1 の如くである。すなわち、何れの鋼種に於いても約 16g/lr 附近で重量増加量も表面硬度も極大を作るが、その程度は鋼種により著しく異なり、重量変化については肌焼鋼は 16g/lr 附近に於いて著しい重量増加を示すが、高炭素のベネ鋼

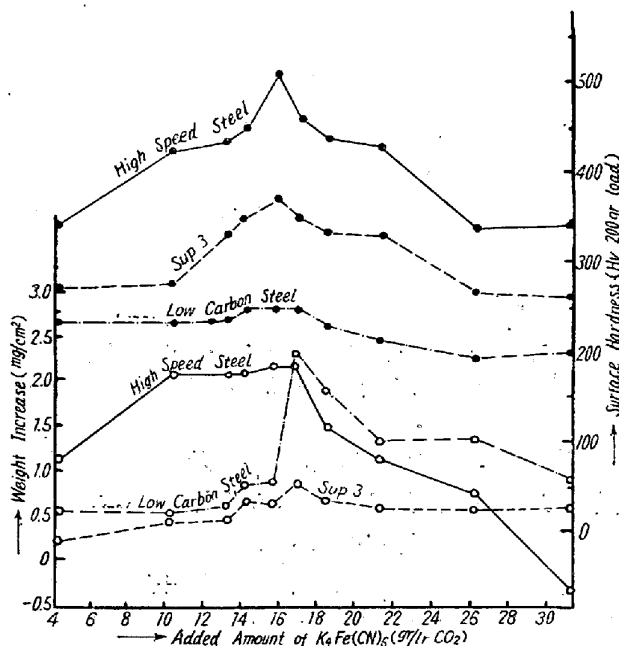


Fig. 1. Carbonitriding in atmospheres of CO₂ added K₄Fe(CN)₆ by heating 900°C-1h., followed by furnace cooling: solid circles show surface hardness; open circles show weight increase.

SUP 3 や高速度鋼に於いては 16g/lr 附近に於ける増加量は肌焼鋼に於けるほど著しい変化を示さない。同じ高炭素鋼でも合金元素を多く含んでいる高速度鋼の方が重量増加量については SUP 3 にくらべて一般にかなり大きい。添加量 16g/lr 以上に於いては高速度鋼は急激な重量減少を示し、26g/lr 以上の添加量に於いては SUP 3 よりも却つて低い値を示している。一方、表面硬度については、SUP 3 及び高速度鋼は肌焼鋼に比して添加量 16g/lr 附近に於ける表面硬度は著しく高くなり、特に高速度鋼に於いて著しいが、肌焼鋼に於いてはそれほど顕著には現われない。次に、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. 2 に示す。これより明らかな如く、常温より 600°C 附近までは黄血塩の添加量に無関係に圧力変化は同じ曲線を示しているが、600°C 以上に於いては黄血塩添加量の多いほど圧力は急激に増加している。

この場合の加熱雰囲気中の化学反応は次のように考える

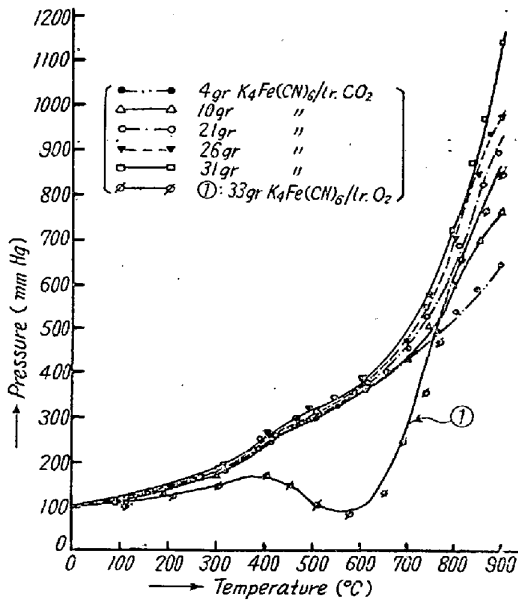
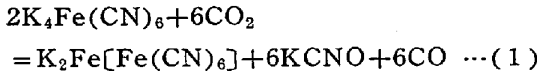
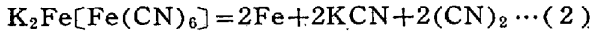


Fig. 2. Pressure changes in a closed vessel during heating by the added amount of $K_4Fe(CN)_6$.

ことができる。すなわち、先ず黄血塩は $350^{\circ}\sim 400^{\circ}C$ に於いて CO_2 と反応してガスの発生をみずに

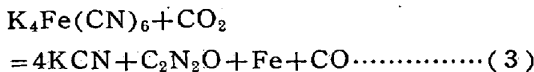


の如く分解し、ここに生じた $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ は前報²⁾ に詳述した如く $570^{\circ}C$ 以上に於いて



に従つて分解を起しシアンガスを発生する。この発生機のシアンガスは強い還元性を有するから (1) 式で生じた $KCNO$ はこれにより還元されて KCN となる。しかして密閉容器中の CO_2 1 容に対し (2) 式に生ずる $(CN)_2$ ガスの容量が 1 容またはそれ以上の場合には発生機のシアンガスは炭酸ガス中の酸素分と結合して C_2N_2O になる。

従つて上記の諸反応は結局



で示される。

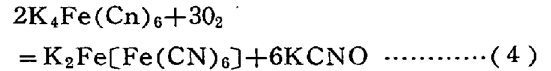
しかして、 CO_2 1l に対し (3) 式を満足するための黄血塩の必要量は、

$$368g \times \frac{1l}{22.4l} = 16.4g$$

となる。換言すると、 CO_2 1l につき $K_4Fe(CN)_6$ 16.4g を添加したとき (3) 式に従つて C_2N_2O の発生量は最大となり、 C_2N_2O ガスの濃度もまた最大となるわけである。このガス成分の濃度が硬化に最も有力な影響をあたえることは既に報告した通りで、この場合も実験の結

果とこの理論値とがよく一致して 16g/lr 附近に於いて滲炭窒化が最もよく進む。

次に (1) 式の反応の前後に於ける容積変化は全くないから黄血塩の分解の起る $600^{\circ}C$ 附近までは黄血塩添加量の多少による圧力変化の差異が殆んどない。しかるに前報²⁾ に示した O_2 気圈の場合には



により容積減少を伴うから $450^{\circ}\sim 600^{\circ}C$ に於いて Fig. 2 の曲線①にみる如く著しい減圧が認められるのである。

(2) 加熱温度の影響

黄血塩添加量を 17g/lr と一定にし、 $650^{\circ}\sim 900^{\circ}C$ で 50° 間隔にて各温度に 1h 各試料を加熱して後炉冷した。その場合の各試料の重量増加量を Fig. 3 に、また表面硬度を Fig. 4 に示す。

先ず重量増加についてみるに、肌焼鋼では $A_1\sim A_3$ 変態区間の相変化に平行して重量変化がみられ高温度に於いて処理した試料ほどその重量増加量は著しく大となっている。然るに高炭素の単味の共析鋼 SUP 3 や高合金の高速鋼第 2 種に於いては、上記温度範囲でオーステナイトを生ずるとはいえその炭素濃度が高いから肌焼鋼の場合とは異なり重量増加量は加熱温度によつて急激な変化を示さない。

次に表面硬度についてみると、高炭素の SUP 3 や高速鋼は処理温度が低くなるほど表面硬度は著しく高くなる。一方、肌焼鋼に於いては $900^{\circ}\sim 700^{\circ}C$ では加熱温度の低いほど表面硬度は高くなるが、 $650^{\circ}C$ に於いては急激に表面硬度は低くなり前二者とはかなり相違している。この場合の硬化の多少は加熱によるオーステナイトの出現の難易及びオーステナイトの化学組成と関係をもっている。SUP 3 や高速鋼は高炭素のために低温よりオーステナイトを生じ易いとみられるが、高速鋼の

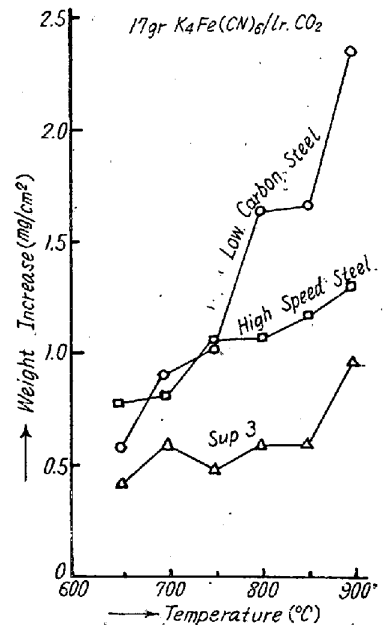


Fig. 3. Weight increase after 1h. heating due to the variation of the temperatures.

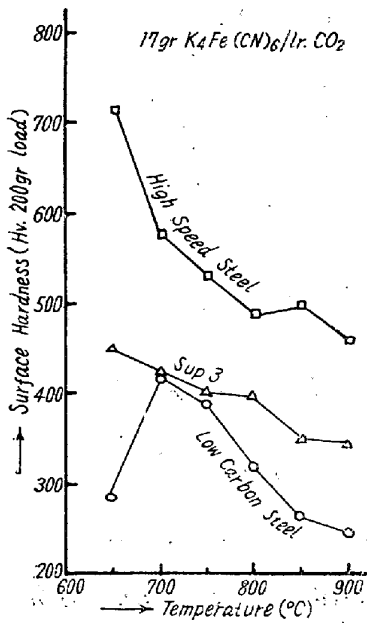


Fig. 4. Surface hardness after 1h. heating due to the variation of the temperatures.

にみる如く処理温度の低いところに於いてこのような高い表面硬度を示すのは窒素の影響に帰されねばならない。

後の滲炭窒化後の焼入れに於いて示してある如く、650°Cで肌焼鋼を処理するときはこの変成ガス中でもオーステナイト化が容易に進まず従つて滲炭窒化量も少くて表面硬度は上昇しない。

以上何れの鋼種に於いても概して低温に於いて処理した試料ほど表面硬度が高くなるがその原因は次の如く考えられる。

高温で処理した試料は表面層に初析または遊離の化合物を多く生じるに對し、低温で処理した試料ではこれらの化合物を殆んど生せず、炭素、窒素を固溶した素地を多く生ずる。これを説明的に図示すれば、初析または遊離の化合物として存在する炭素、窒素の量は、Fig. 5の曲線①に示す如く高温側の方が多いが、素地の部分は高温ほど容積が少くなりそして炭素及び窒素に富んでをり結局は素地中に存在する炭素、窒素の量は同図の曲線②の如く低温側に於いて多くなる。それ故これら化合物粒による硬度増加は Fig. 5の曲線③に示す如く高温になるほど次第に増加するが、素地による硬度についてみれば、滲炭窒化をうけた鋼は窒素の影響により変態点は下るから、高炭素の SUP3 や高速度鋼の滲炭窒化層は650°Cに於いて、また肌焼鋼のそれは700°Cに於いても、なを変態点以上にあつて、そのオーステナイトが

如く合金元素の多いものでも窒化に有利なCrの如き元素を含むものでは重量増加がかなり大になる。

高速度鋼の変態は広い温度範囲にわたつて起るが、そのA₁変態とみられるものは炭素鋼のA₁点よりもはるかに温度が高く約840°C附近である。しかも共析点の炭素濃度は炭素鋼のそれよりも遙かに低くて約0.25%Cになつてゐる。それにも拘らずFig. 4

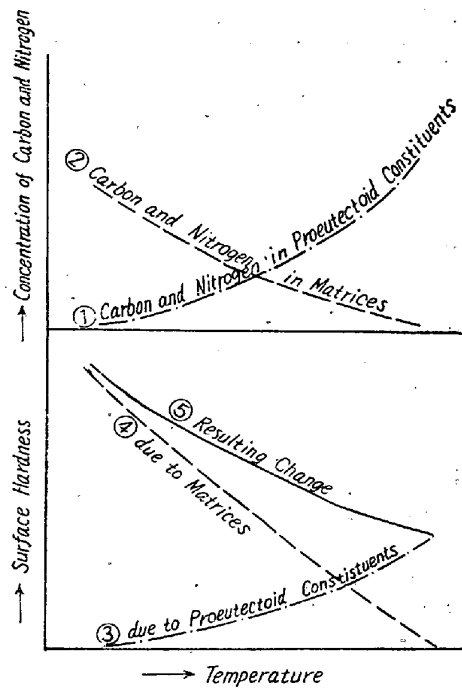


Fig. 5. The explanation of the surface hardness of the furnace-cooled specimens due to the heating temperatures.

炉冷中に過冷され更にマルテン化して表面硬度が著しく高くなる。温度が高くなれば炉冷なる一定の冷却速度に對して硬化した組織成分を生じ難くなる。このことを示したものが曲線④である。故に表面硬度は実際には曲線⑤の如くなりこの実験の範囲では低温ほど高硬度を示すのである。

次に前記各温度に於いて表面処理を施した試料断面の硬度変化を肌焼鋼について示せば Fig. 6の如く、硬化層の深さは高温に於けるほど深くなつており、これを Fig. 3と対照すれば重量増加の大きい試料ほどその硬化量もまた大となつてゐる。また、850°C、900°Cの加熱では表面より少しく内部に入つた所で最高硬度を生ずるが、800°C以下の加熱では表面硬度が最高値を示している。

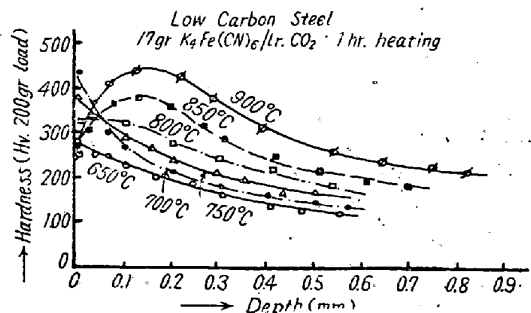


Fig. 6. Hardness through the cross section of furnace-cooled specimens due to heating temperatures.

肌焼鋼を表面処理後炉冷しないで、この表面処理後に於いて各温度より油焼入れしたときの硬度変化を求めると Fig. 7 を得る。また炉冷および油焼入れした場合の各処理温度に於ける表面硬度を示すと Fig. 8 の如くである。

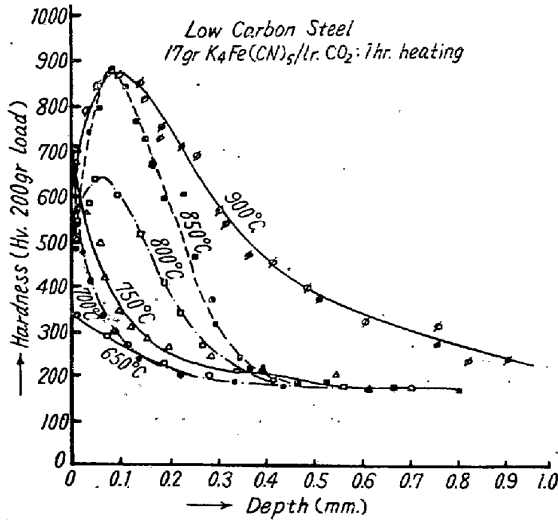


Fig. 7. Hardness through the cross section of quenched specimens due to the heating (=quenching in this case) temperatures.

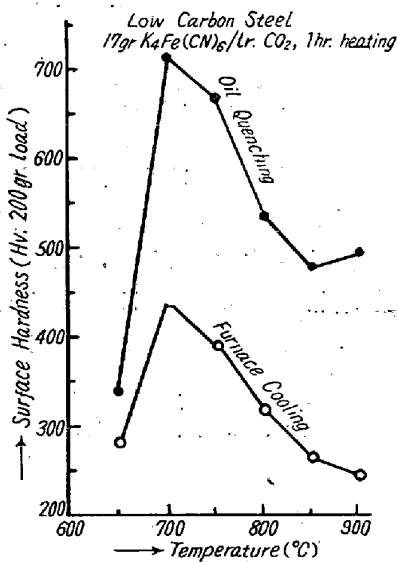


Fig. 8. Surface hardness of the carbonitrided specimens cooled in furnace or quenched in oil from various temperatures.

これより明らかな如く、650°C で処理した試料は炉冷でも油焼入れでも硬度変化には大した差異がなく、表面硬度が油焼入れにより僅かに上昇しているに過ぎない。しかるに 700°C で表面処理した試料に於いては表面の滲炭窒化層は炭素及び窒素の固溶により変態点が下り、炭素及び窒素を固溶した硬化能を有する素地の量が最も多く存在するから油焼入れにより表面硬度は最高値を示す。このように炭素鋼の A₁ 変態点以下の温度に於いて著しい焼入効果があるのは固溶窒素によるものである。

700°C 以上の処理試料では表面層は初析または遊離の

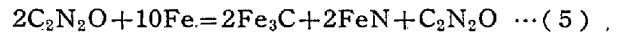
化合物粒を多く生ずるようになり、硬化能を有する素地の量は少くなるので表面硬度もまた次第に低下する。しかし焼入れ硬化層の深さは処理温度の高いものほど深くなつており、800°C 以上の処理試料に於いては焼入れにより十分の硬化層を得ることができる。

特にこれら 800°C 以上の焼入れ試料に於いて著しい特徴は、硬化層に於ける最高硬度は表面よりやや入った所に於いて生じ、表面硬度はこれよりもかなり低いことである。

(3) 焼入硬化層の硬度勾配について

一般に加熱温度を高くするほどガスの拡散速度は増大するから滲炭窒化はよく行われ、重量増加量は大きくなり硬化層の深さが深くなる。しかるに前記の滲炭窒化せる肌焼鋼を油焼入れした場合の硬化曲線よりも明らかな如く、800°C 以下の処理温度では表面硬度が最高値を示すが、800°C 以上の加熱に於いては表面より少しく内部に入つた所で最高硬度を生じる。その理由を考えてみよう。

先に C₂N₂O ガスの滲炭窒化は反応式



により進む²⁾が密閉容器中に於いて滲炭窒化を行えばこの反応が進行して酸化性ガス C₂N₂O の濃度は増すからガスの滲炭窒化能力は次第に失われる。しかるに、黄血塩の分解生成成分 KCN は高温に於いては酸化性ガスと結合して KCNO ないしは K₂O となるので、ガスの滲炭窒化能力は急激に失われることはない。先に行つた実験の結果によれば¹⁾、加熱温度を 900°C に一定にし時間を要えて加熱した場合、1 時間までは加熱時間の長くなるほど滲炭窒化は著しく進行するが、1½ 時間以上になるとガスの滲炭窒化能力は徐々に衰えてきている。また黄血塩 17g/lr. CO₂ 中にて 1h. 加熱炉冷した前記肌焼鋼を検鏡した結果によれば、何れの処理温度のものでも表面層ほど炭素、窒素の濃度が高く、そこには炭素及び窒素を含む白い化合物粒が多く認められるが、内部に入るにつれてこれが次第に消失し、一方炭素及び窒素を固溶した素地の量が次第に多くなつている。これを定性的に図示すれば Fig. 9-(1) の如くなる。ここで曲線 a e は全炭素及び全窒素の濃度変化を示し、曲線 a b は化合物粒として存在する炭素、窒素濃度をあらわす。全炭素及び全窒素の中で素地に固溶していた炭素及び窒素の濃度変化は曲線 c d e の如くなる。而してこの化合物粒のみによる硬度変化を考えるに、これをその濃度に比例するとすれば Fig. 9 の曲線②に示す如く表面ほど高くなる。一方、素地による硬度変化はこれとかなり趣

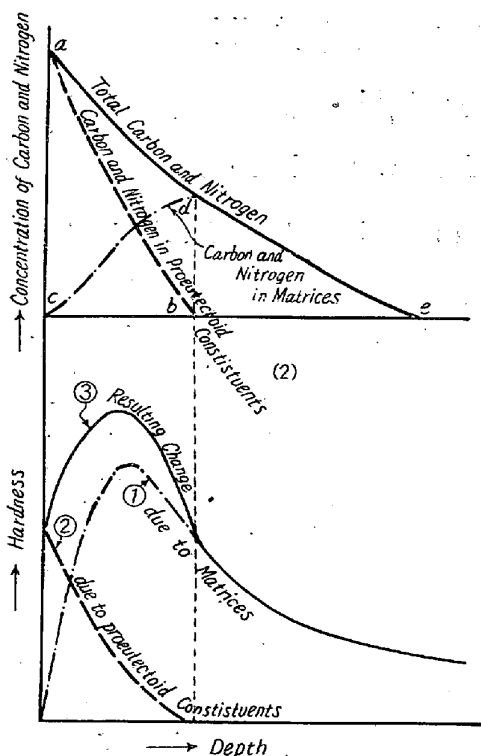


Fig. 9. The explanation of the hardness gradient through the cross section of the quenched steel precarbonitrided.

を異にし、曲線①に示す如く表面ではほぼ零、内部に少しく入つて極大を生ずる。何となれば表面層には硬質の化合物粒が多く存在するから素地の量は少く、またその硬化能は、炭素や窒素に富む地であるから残留オーステナイトを多く生じて小さくするとみることができからである。従つて表面では硬質の化合物粒が多く存在するとはいえその硬度は全体としては余り高くないのである。しかるにやや内部に入つた炭素及び窒素の適当な濃度の所に於いては初析または遊離の化合物粒は少く、一方素地の量が多かつこれが十分な硬化能をもっているから素地による硬度は極めて高くなるが、それよりさらに内部に入つた所では素地に固溶する炭素、窒素の濃度が低くなるため硬度もまた低くなるのである。それ故、初析または遊離の化合物と素地とよりなる滲炭窒化層の実際の硬度変化は結局曲線③に示す如く表面よりやや内部に入つた所に於いて最高硬度を示すのである。

一方、低温度の加熱では拡散並びに滲炭窒化が十分進行し難いため、表面に於いても炭素、窒素の濃度は余り高くなり、従つて表面層に於いて初析または遊離の化合物粒を殆んど生ぜず、硬化能を有する素地のみを生ずるため焼入試料の表面硬度が内部よりも著しく高くなるのである。

IV. 総 括

本研究は CO_2 ガス雰囲気中に黄血塩を添加して加熱することによりガスの表面硬化能力を数倍に強め、同時に CO_2 をも滲炭性の CO にせんとする簡単にして強力な表面処理方法を提案したもので、さらに黄血塩と CO_2 との高温に於ける反応機構をも明らかにした。その要点は次の如くである。

(1) CO_2 の密閉器中に黄血塩を添加して加熱すれば、何れの鋼種に於いてもその適量の添加に於いて滲炭窒化量は最大となる。而して 1 l の CO_2 中に 16.4 g の $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ が添加された場合に $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ の最大濃度を生ずる勘定になるが、実験結果もまたこの考察の真であることを確認させた。すなわち、 CO_2 と $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ の割合が前記の所で最大の硬化効果を示すのであつて、この硬化処理の気圏を加熱する際の反応機構に関する考察が妥当であることは疑う余地がないことを知つた。

(2) 滲炭窒化に及ぼす加熱温度の影響をみるに、一般に高温に於けるほど滲炭窒化はよく進むが、肌焼鋼の炉冷及び焼入試料では表面硬度は却つて高温に於けるほど低くなる。而して高温に於ける処理試料では硬度は表面よりやや内部に入つた所に於いて最高となり、表面硬度はかなり低くなる。表面層に於いては著しく滲炭窒化の進むため主として炭素、窒素よりなる遊離の化合物を多く生じ硬化能をもつ素地が少くなり、従つて表面硬度は低くなる。少しく内部に入つた所に於いては硬化能を有する素地の量が多くなるため化合物の量は少いが全体として硬度は高くなる。またそれよりさらに内部に入つた所では素地に固溶する炭素、窒素の濃度が低くなるため硬度もまた低くなる。

(3) 何れの鋼種に於いても、一般に約 700°C の低い処理温度で、それよりも高い温度の場合より、表面硬度は高くなる傾向がある。また窒素の固溶により鋼の A_1 変態点が下るから、低炭素の肌焼鋼に於いては 700°C の処理で、また高炭素の SUP 3 や高速度鋼では 650°C の処理で炉冷してもなを著しく高い硬度をもつた表面層を生ずる。しかし、肌焼鋼の場合は 650°C になると滲炭窒化によりオーステナイトを生ずることが著しく困難となるので表面硬度もまた急激に低下する。

本研究は岡本研究室における表記の研究の一部であつて終始指導を賜つている岡本先生に対し深く謝意を表します。(昭和 29 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 白井: 鉄と鋼, **39**(1953) No.2 1336
- 2) 岡本, 白井: 鉄と鋼, **41**(1955) No. 2. 127