

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)

白井直人**

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

(On the Material of the Container)

Naoto Shirai

Synopsis:

The material of the container must not absorb the gas used for the special carbonitriding of steels in view of both the efficiency of the gas-carbonitriding and the life of the container. In this paper the protecting power against the gas of the electro-plated steels, calorized steels and the various alloy cast irons were examined. It was found that the mild steel was calorized and then oxidized fully in air, and the iron alloyed with 10% Si and 1% Al or with 10% Si, 1% Al and 10% Co was the most protective against the gas.

I. 緒言

密閉容器中において一定量の発生ガスにより表面硬化を行うには、その容器材料がガスを吸収しないものであることがとく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。したがっ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を吸収しない材料を必要とするのは当然のことである。

表面硬化の容器材料として一般に鋼を使用するが、この場合にはいずれの鋼種においてもガス吸収は免れないからこれを防ぐためには、i) 鋼表面に防護被膜を作る方法、ii) 特殊の元素を添加して鋼自体のガス吸収を可及的に小ならしめる方法が考えられる。

本研究は 1) 種々の鍍金を施した鋼 2) Al 拡散鋼

3) 主として Si, Al などを添加した鋼、および合金につきそれら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 に示すとき組成をもつ肌焼鋼, Cr-不銹鋼および 18-8 不銹鋼を使用した。

まず肌焼鋼に4種類の鍍金を施した後、これを黄血塩 7g/l 添加せる空気密閉器中で 900°C-1h 加熱炉冷り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。

つぎに肌焼鋼, Cr-不銹鋼および 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調べ、最後に容器材料自体の性能を改善する目的で Table 2 に示すとき10種類の合金を熔製し、滲炭窒化処理をしてその性能を検討した。

Table 1. Chemical compositions of specimens.

Specimen	Chemical composition (%)								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	Ti
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	—	—	—	—

* 昭和 30 年度本会春季講演大会にて講演 ** 陸上自衛隊, 武器学校技官

Table 2. Chemical compositions of specimens.

Specimen No.	Chemical composition (%)							
	Fe	Si	Ni	Al	Cr	W	Co	C
A-1	90	10	—	—	—	—	—	—
A-2	85	10	5	—	—	—	—	—
A-3	84	10	5	1	—	—	—	—
A-4	89	10	—	1	—	—	—	—
A-5	Cu 60	1	39	—	—	—	—	—
B-1	—	—	—	—	30	5	57.6	2.4
B-2	14	—	—	—	30	—	53	3.0
B-3	14	30	—	—	30	—	50	3.0
B-4	80	10	—	—	—	—	10	—
B-5	79	10	—	1	—	—	10	—

III. 実験結果とその考察

(1) 各種鍍金鋼の比較

肌焼鋼につきのごとき4種類の鍍金

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

を施した後, 黄血塩 7g/l 添加せる 空気 の 密閉器 中で 900°C-1h 加熱炉冷した. この場合の各種鍍金鋼断面の硬度変化を Fig. 1 に示す. これよりわかるように 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²⁾が, 両者の差はわずかでこの両者は4種の鍍金鋼の中では表面硬化に対する防護作

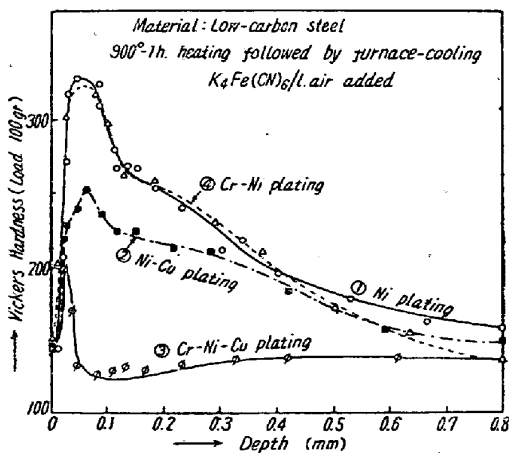


Fig. 1. Hardness change through the cross section of furnace-cooled specimens preplated with various kinds of metals due to carbonitriding.

用が最も少い.

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.

以上4種の中, 比較的効果のある2), 3) について前と同じ条件で繰返し表面硬化を行つ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 のごとくである.

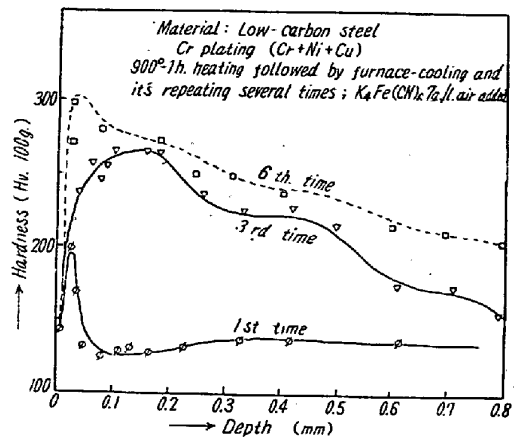


Fig. 2. Hardness change through the cross section of furnace-cooled specimens preplated with Cr due to repeating of carbonitriding-treatment.

つぎに実用の面において比較するに, 加圧密閉のできる軟鋼製管に1つは3) の Cr 鍍金を施し, 他はそのままのものを用い, それらの中に黄血塩を添加し肌焼鋼に滲炭窒化を行つた結果, 前者においては著しく硬化が行われたのに反し, 後者においてはあまり硬化が進まず実用の点でも Cr 鍍金鋼が, 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%, Al₂O₃ 粉末 49%, NH₄Cl 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 加熱したものについて 900°C-1h 黄血塩 7g/l. 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 に示すごとくである。

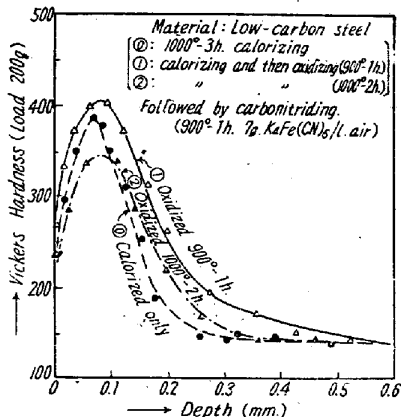


Fig. 3. Hardness change through the cross section of furnace-cooled specimens due to the following treatments:
 ①—Calorized, ②—Calorized, oxidized, ③—Calorized, oxidized, each followed by carbonitriding.

とくである。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に効果のあることがわかった³⁾⁴⁾。

これらの試料に繰返し滲炭窒化処理を施した場合の重量の変化をみるに、Fig. 4 に示すごとく、①の試料はすでに 1 回の加熱で著しい重量増加を示す。②の試料は 2, 3 回までは重量増加量はわずかであるが、それ以後は急激に重量が増加している。③の試料は全く重量の増加はみられず、却つてわずかに減少を示しているが、これは酸化物の粒子が幾分とれるためと思われる。いずれにしてもアルミナ被膜の効果が顕著に認められる。

Photo 1 の (a) は Al 拡散処理を施したままの肌焼鋼であるが、これに繰返し 2 回滲炭窒化を行えば、(b) に示すごとく、かなり内部まで滲炭窒化が進む。しかるに③の試料は (c) に示すごとく、繰返し十数回加熱してもほとんど全く硬化せず最も効果のあることがわかった。

上述したところは肌焼鋼を素地としたものであるが、不銹鋼についてみるに、Cr-不銹鋼、18-8 不銹鋼とも

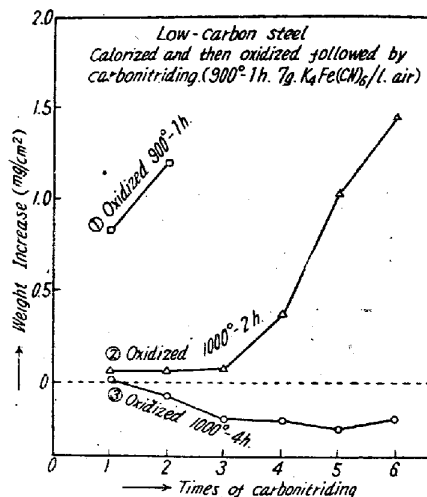
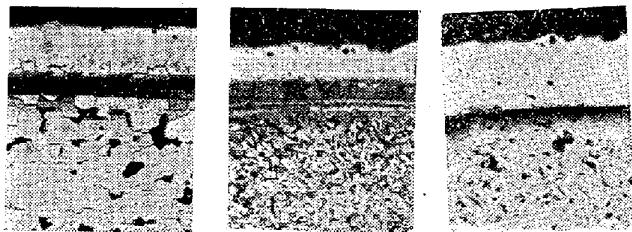


Fig. 4. Weight increase of specimens due to repeating of carbonitriding-treatment
 ①: calorized and then oxidized 900°C-1h.
 ②: " " " 1000°C-2h.
 ③: " " " 1000°C-4h.
 followed by carbonitriding.



(a) Calorized layer on the low-carbon steel. (1000°C-3h. calorizing)
 (b) Calorized and then oxidized (900°C-1h) followed by carbonitriding (900°C-1h. twice)
 (c) Calorized and then oxidized (1000°C-4h.) followed by carbonitriding (900°C-1h. six times)

Photo. 1. Material: low-carbon steel etched by 5% picral. x110 (2/5)

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 拡散層をつくりその後 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。Fig. 5 はこれを示すもので、③は肌焼鋼、④は Cr-不銹鋼、⑤は 18-8 不銹鋼であるが、繰返し 12 回滲炭窒化後も重量増加量は極めて少い。なお、同図の試料⑥は肌焼鋼に Al 拡散後、1000°C-4h H₂ 中で加熱した後、繰返し滲炭窒化処理を施して重量変化を測定したものである。また Fig. 6 は繰返し滲炭窒化後の断面の硬度変化を示すもので試料③は 12 回繰返し加熱後でも初回とほとんど硬度変化は変わらないのに反し、H₂ 中で加熱した⑥は 6 回の加熱で Al 拡散層の部分がすでに著しく硬化している。すなわち、単なる Al 拡散層のみでは極めて滲炭窒化防止の作用が少く、滲炭防止に著しく効果のあるのは主として Al 拡散層に生ずる Al 酸化物によるものであること、さらにこれらの拡散層の厚

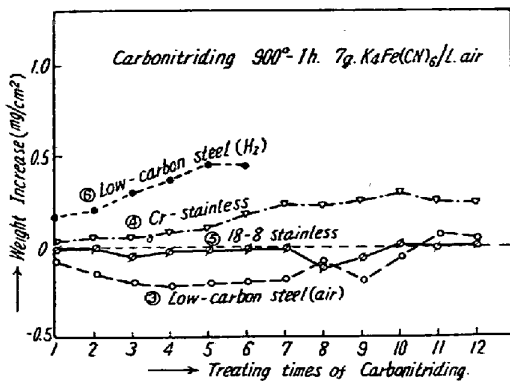


Fig. 5. Weight increase—treating times of carbonitriding ③, ④, ⑤: calorized and then oxidized (1000°C-4h) ⑥: calorized and then heating in H₂ (1000°C-4h) followed by carbonitriding.

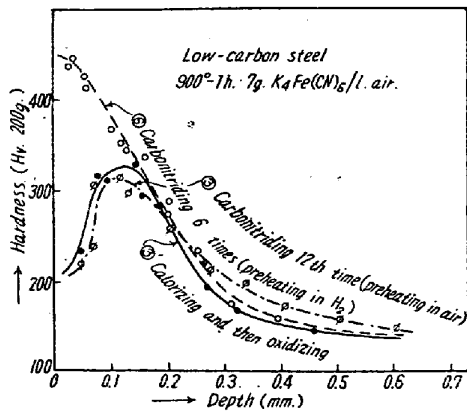


Fig. 6. Hardness change through the cross section of furnace-cooled specimens due to carbonitriding

- ③': calorizing and then oxidizing (1000°C-4h)
- ③: calorizing and then oxidizing (1000°C-4h) followed by carbonitriding (900°C-1h. 12h times)
- ⑥: calorizing and then heating in H₂ (1000°C-4h) followed by carbonitriding (900°C-1h six times)

いほど滲炭窒化防止に有効であること等が明らかとなった。

これらの不銹鋼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。

(3) 各種熔製合金について

容器材料の表面に防護被膜をつくることは滲炭窒化を防止する上はかなり有効な方法ではあるが、なお長期の使用には堪え難く、また機械的に被膜が傷つき易い等の欠点がある。したがって、容器自体が極めてガス吸収の少ない材料であることが好ましい。

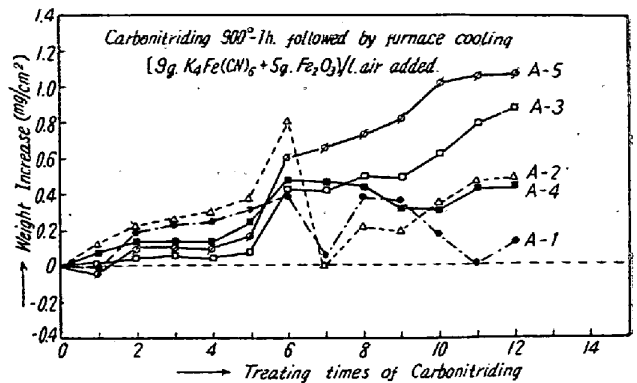


Fig. 7. Weight increase—treating times of carbonitriding.

この目的のためにはまず Table 2 の中 A-1 より A-5 までの主として Si, Al, Ni 等を配合した鉄基合金⁶⁾を鑄造して滲炭窒化処理を施してみた。この場合の重量変化を Fig.7 に示す。これより判るごとく、Cu 基の合金が最も重量増加量が著しい。また A-2, A-3 は A-1, A-4 にそれぞれ Ni を添加したものであるが、Ni の添加により重量増加量は却つて増加している。したがって Fe に Si および Al を加えることが有効であることがわかる⁶⁾。

つぎに、Table 2 の中 B-1~B-5 に示すごとき試料を熔製してその性能を比較するに、Fig. 8 は加熱回数と重量増加量との関係を示したものであるが、高 Cr 高 Co 合金⁷⁾は著しく重量増加量が大で、この場合には Si の添加は有害で、比較試料として入れた肌焼鋼よりも著

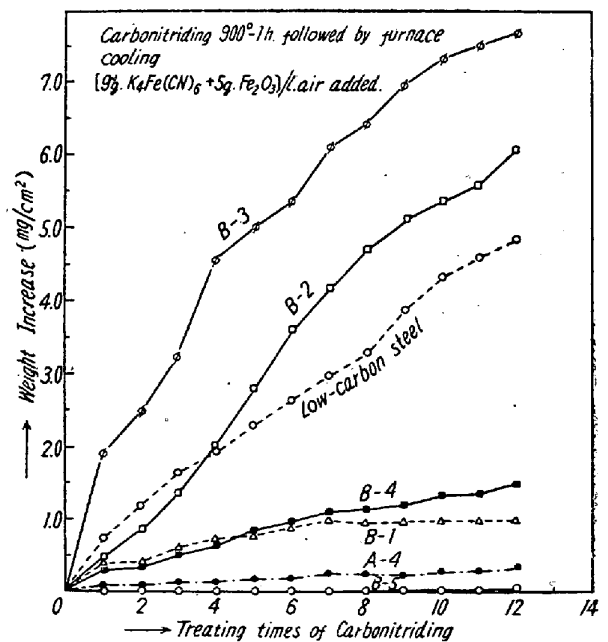


Fig. 8. Weight increase—treating times of carbonitriding.

しく重量増加量は大きくなるが、Wの添加はかなり効果があるようである。

Fe-Si 合金、Fe-Si-Al 合金に Co を添加すれば、前者においては Co の影響は顕著ではないが、後者においては Co の添加により重量増加量は極めてわずかとなり、繰返し 12 回の加熱でもほとんど重量増加は認められず極めて良好な結果を得た。

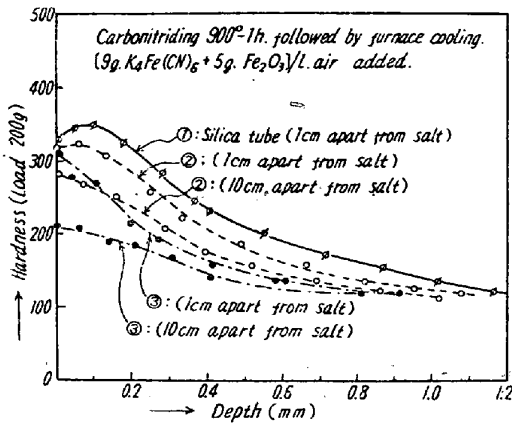


Fig. 9. Hardness change through the cross section of the specimens carbonitrided in the closed vessel of ① Silica tube, ② Fe-Si-Al pipe and ③ Fe-C-Si-Al pipe.

以上の実験の結果、比較的成績のよい A-4、すなわち Fe 89, Si 10, Al 1 合金で鑄造管を作り、その中で肌焼鋼を滲炭窒化した場合の硬度変化を Fig. 9 に示す。曲線②がそれで、石英管中の場合の曲線①に比してやや硬化度は少いが、かなり硬化することがわかる。A-4 合金にさらに C 3% を加えて鑄造した管による場合は曲線③に示すごとくで、この場合には試料は塩よりの距離により硬化度にかかなりの相違が認められ、C の添加は悪影響のあることがわかる。この理由は C の添加により顕微鏡的な割れが生ずるため C を添加したものは繰返し加熱により重量増加量は極めて大となり、同時に比重は急激に減少する。

IV. 総括

鋼をガスにより表面硬化を行うにはガスの表面硬化の効率という点からみても、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。しかして、本研究においては鍍金鋼、Al 拡散鋼および各種熔製合金について種々の実験を行つた結果、Al 拡散鋼を十分空中で加熱したものお

よび Si, Al, Co 等を添加した Fe 基合金が著しく滲炭窒化に対して防護作用のあることがわかつた。すなわち、

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 鍍金がこれにつき、Ni 単独の鍍金が最も劣る。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。

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。空中における加熱温度および加熱時間が長く、か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ほとんどなくなる。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。

4) 熔製合金の中では、Si, Al を添加した Fe 基合金が最も優れ、これに Ni を加えることは有害であるが Co の添加はかなり好影響を与える。高 Cr, 高 Co 合金は極めて滲炭窒化を受け易く、Si の添加には却つて有害となるが、W の添加はよい結果を得る。

終始御指導を賜つた東京工業大学金属工学教室岡本正三教授に厚く御礼申し上げます。たま、本研究は昭和30年度文部省科学試験研究費の一部により行われたものであつて、当局の御厚意に対し深く謝意を表します。

(昭 31~4 月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 白井: 鉄と鋼, **41** (1955), No. 2, 127
- 2) 河上: 東京工大学報, **7** (1938), 47
- 3) H. W. McQuaid & E. W. Ehn: Metal Progress (1939), 45
- 4) P. Oberhoffer, H. Hochstein & W. Hesenbruch: Arch. Eisenhüttw, **2** (1928/29) 725
- 5) V. O. Homerberg: Iron Age, **138** (1936), No. 15, 49
- 6) 河上: 東京工大学報, **7** (1938), 47, 79
- 7) H. C. Knerr: Iron Age, **137** (1935), 26