

酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (III)*

(酸化剤を添加する場合)

岡本正三**・白井直人***

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

(In the Case of Using Oxidizing Agent)

Masazo Okamoto and Naoto Shirai

Synopsis:

Reactions between the cyanide salt and the oxidizing agent in heating steels in a closed vessel were studied from the case-hardening ability. The optimum ratio (estimated theoretically) of the salt to the oxidizing agent was found to give maximum hardness to steels.

I. 緒 言

都市ガスまたは空気の密閉気圏中にその含有酸化成分ガスの量に応じた適量の脱水黄血塩 (以下単にこれを黄血塩と呼ぶ) を添加すれば、その加熱ガスの表面硬化能力は最大となり、これが特殊の成分ガスの濃度に関係するものであることを明らかにした¹⁾²⁾。その濃度を高めることはそれだけ鋼の表面硬化に有利であることは容易に推測せられることである。このことは本法の実際の応用面において頗る重要なことであるが、その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方法が考えられる。しかして添加すべき酸化剤としては、1) 熱分解により O₂, H₂O のごとき酸化性のガスを発生するもの、2) 発生機のシアンガスにより還元される金属酸化物の2種類を挙げることができる。

以上の観点から本研究では、実用化への基礎資料を求める目的で空気の密閉気圏中に空気の場合の適量よりも多くの黄血塩を加え、これに更に以上2種類の酸化剤を単独に、また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するとともに、一定のガス発生量における加熱試料の表面積と滲炭窒化量との関係についても吟味した。

II. 試料及び実験方法

使用した試料の鋼種および実験装置は前報と同じものである。先ず、加熱温度、加熱時間および黄血塩添加量を一定にして、酸化剤の添加量を変えた場合の鋼の硬化量を求めた。2種類の酸化剤の中、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。次に、一定のガス発生量において試料の表面積を変えた場合の硬化量についても検討を加えた。

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
空気の密閉気圏中では黄血塩の添加量約 6g/l の時にその加熱ガスの表面硬化能力は最大となるが、著者らは黄血塩添加量を 9g/l air と一定にし、これに更に黄血塩結晶水を添加し、その添加量を変え 900°C に1時間加熱した場合の各種鋼の硬化量についてしらべた。

先ず結晶水添加量と重量増加量および表面硬度との関係を見るに、Fig. 1 の (1), (2) に示すごとく、いずれの鋼種においても結晶水の添加により重量増加量および表面硬度は急激に増し、約 0.11g H₂O/l の添加で両者の値はほぼ最大値を示す。また、これら試料断面の硬度変化をみるに (図面略)、いずれの鋼種においても結晶水 0.11g/l の添加において最もよく硬化するという結果を得た。

次に結晶水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。同図よりも明らかごとく、黄血塩結晶水は 100°C 附近において次第に失われるから、結晶水添加量の多くなる程、器内の圧力は急激に増大しているが、それ以上の温度における圧力変化は結晶水無添加の場合とほぼ平行な曲線を示している。

* 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東京工業大学教授 工博

*** 陸上自衛隊武器学校技官 工

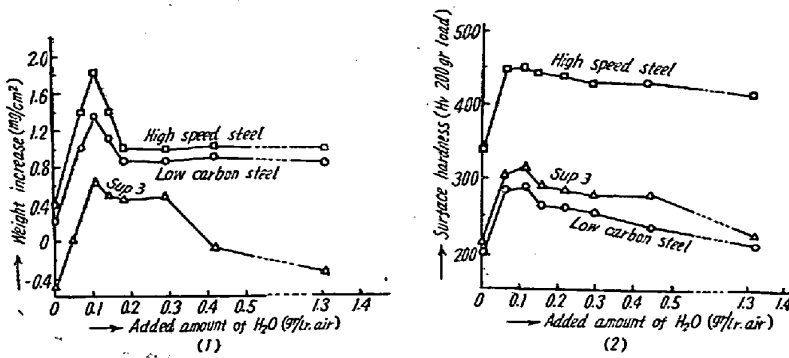


Fig. 1. Carbonitriding in atmospheres of air added [9g. $K_4Fe(CN)_6 + Xg. H_2O$] per litre air by heating $900^\circ C-1h.$, followed by furnace cooling.

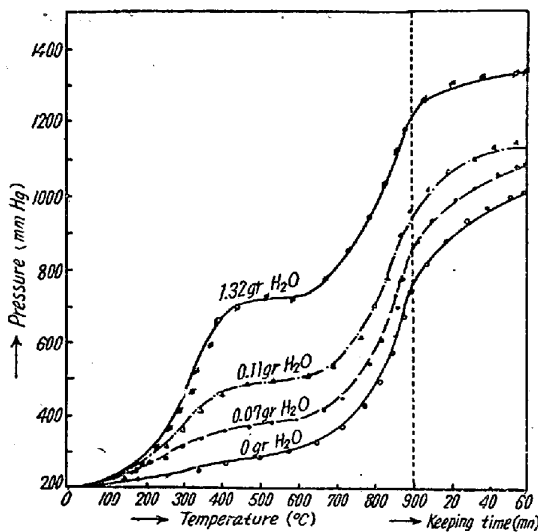
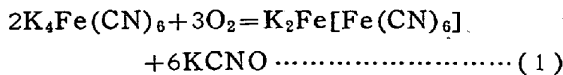
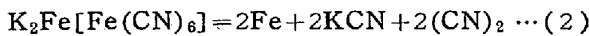


Fig. 2. Pressure changes in a closed vessel during $900^\circ C-1h.$ heating by the added amount of [9g. $K_4Fe(CN)_6 + xg. H_2O$] per litre air.

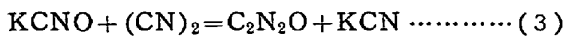
結晶水添加量 $0.11g/l$ の時に鋼の滲炭窒化量が最大となるという結果について考察してみると、既に述べたごとく、黄血塩と O_2 とは $350^\circ C \sim 400^\circ C$ の間で



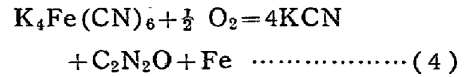
のごとく分解し、ここに生じた $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ は約 $600 \sim 700^\circ C$ で



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)式において黄血塩 2分子量に対し O_2 1分子量が存在するような密閉気圏の下ではこの発生機のシアンガスは

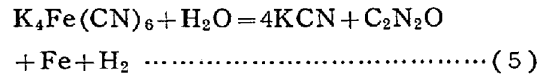


のごとく C_2N_2O を生ずるから、この場合の反応式は結局



で示され、この時その加熱ガスの表面硬化能力は最大となるのである。空気の密閉気圏中では空気 1l につき黄血塩 $6.9g$ 添加の時、 C_2N_2O の発生量並に濃度は最大となるが添加量 $9g/l$ の時は (4) 式を満足するための O_2 は $274cc$ を必要とし、結局その場合 O_2 は $274cc - 210cc = 64cc$ だけ不足となる。しかして H_2O も酸化性ガスであるから O_2 の場合の (4) 式に対応するものとしてその $600^\circ \sim 700^\circ C$ における $K_4Fe(CN)_6$ に対する

反応式は



で表わされる。故に $64cc$ 不足する O_2 を H_2O にて補うには

$$18g \times \frac{64cc}{11200cc} = 0.103g/l$$

の結晶水を添加すればよいことになる。以上の考えが妥当であることは実験の結果がよくこの理論値と一致することから確認されることであつて、前述のように H_2O 約 $0.11g/l$ の添加でいずれの鋼種においても滲炭窒化量が最大となるのである。

(2) 酸化剤として Fe_2O_3 を添加する場合

空気の密閉気圏中に黄血塩 $9g/l$ を添加し、これにさらに Fe_2O_3 粉末を添加して $900^\circ C-1h$ 加熱炉冷した場合の各種鋼の硬化量に及ぼす影響を先ず Fe_2O_3 添加量と各種鋼の重量増加および表面硬度との関係よりみるに Fig. 3 (表面硬度の図面は略) に示すごとく、いずれの鋼種においても Fe_2O_3 添加量 $5g/l$ の場合に両者の値

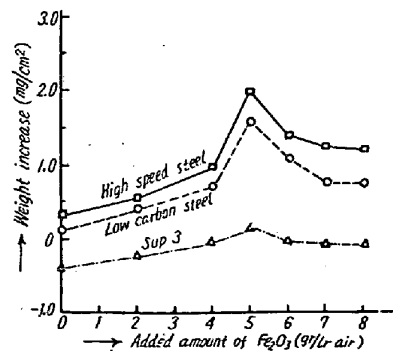
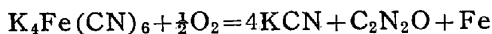


Fig. 3. Weight increase after $900^\circ C-1h.$ heating followed by furnace cooling in atmospheres of air added $9g. K_4Fe(CN)_6/l$ due to the variation of the Fe_2O_3 amount.

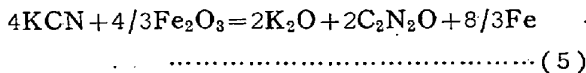
は最大を示している。また、各種鋼断面の硬度変化 (図面略) をみるに、いずれの鋼においても 5g Fe₂O₃/l の添加で最もよく硬化が進んでいる。

次に、Fe₂O₃ 添加量と加熱時における器内の圧力との関係は Fig. 4 にみるごとくで、Fe₂O₃ 添加の有無に拘わらず約 800°C 迄の圧力変化にはほとんど差異が認められない。しかし、800°C 以上においては Fe₂O₃ 添加量の多くなる程、器内の圧力は急激に増大し 900°C に保持後も圧力の増加は継続する。この圧力の増加は Fe₂O₃ 添加量 5g/l 付近で最大となるが、添加量をこれ以上多くするもさらに圧力が増加することはなく、5g/l 添加時とほぼ同じ圧力変化を示す。

ここで Fe₂O₃ 添加時における密閉器内の反応を考察しよう。前述の (1) 式に示したごとく黄血塩は空気中の酸素により酸化されて KCNO を生ずるが、これは 600°~700°C において発生機のシアンガスにより還元される。しかしてこの温度においては塩は既に熔融状態にあり、重量の重い Fe₂O₃ はボートの底にあるので発生機のシアンガスは主として KCNO と反応する。従つてこの場合の反応は (4) 式 すなわち



により規定され、C₂N₂O の発生量は Fe₂O₃ 添加の多少に拘わらずほぼ一定とみなすことができる。ここに生じた KCN は 850°C 以上において Fe₂O₃ と作用して



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 9g/l 添加時において (5) 式を満足する Fe₂O₃ の添加量は

$$\left(\frac{4}{3} \times 160g\right) \times \frac{9g}{368g} = 5.22g \text{ Fe}_2\text{O}_3/l \text{ air}$$

となる。すなわち、Fe₂O₃ 添加量 5.2g/l の場合に C₂N₂O の発生量および濃度は最大になり、ここにおいて最も滲炭窒化が進むものと推測されるが、上述の考えの正しいことを認めた。なお、(5) 式の示すように酸化剤の添加により C₂N₂O ガスの発生をみるから、Fig. 4 の圧力変化においても 850°C 付近において著しい圧力の増加が認められる。しかして Fe₂O₃ 5g/l の添加までは Fe₂O₃ の添加量の多くなるほど C₂N₂O ガスの発生量も多くなるから、圧力の増加もまた著しく大となる。しかるに、Fe₂O₃ 添加量が 5g/l より多くなつても C₂N₂O ガスは高度の酸化物 C₂N₂O₂ になるのみでガス発生量には変化がないので圧力変化も 5g/l 添加の場合と大差がないのである。

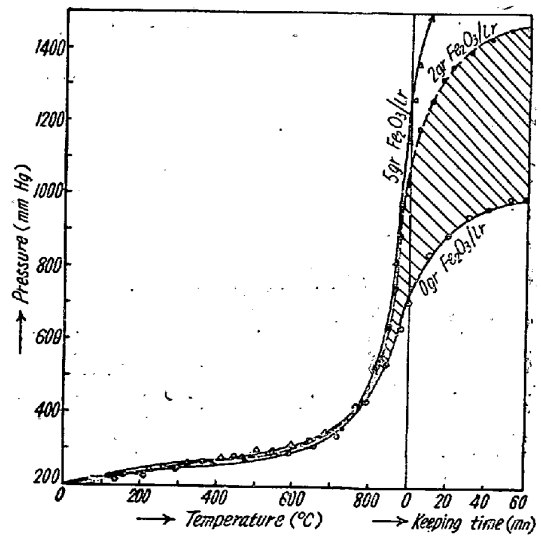


Fig. 4. Pressure changes in a closed vessel during 900°C-1h. heating by the added amount of 9g K₄Fe(CN)₆/l. air due to the variation of the added amount of Fe₂O₃.

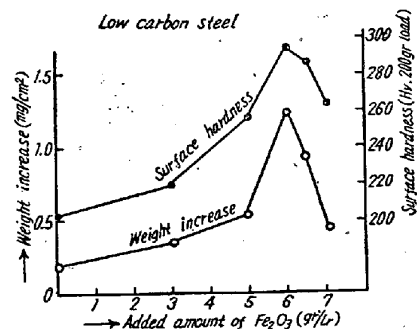
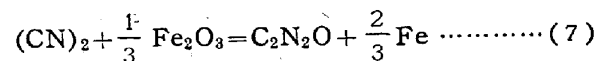
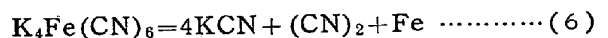
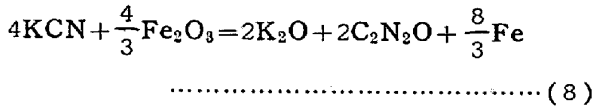


Fig. 5. Carbonitriding 900°C-1h. in an evacuated vessel added both 9g K₄Fe(CN)₆ and varied amount of Fe₂O₃.

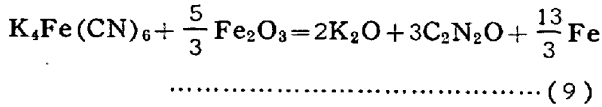
黄血塩と酸化鉄との間の反応をさらに明確にするために容器内容積 1l につき黄血塩 9g を添加し、その同一ボート中にさらに Fe₂O₃ 粉末を十分混合して入れ、これを真空にひいた石英管中で 900°C-1h 加熱炉冷した場合の肌焼鋼に及ぼす Fe₂O₃ 添加量の影響について検討を加えた。Fe₂O₃ 添加量を変えて加熱した場合の肌焼鋼の表面硬度および重量増加を Fig. 5 に示す。(断面の硬度変化の図面は略) これより明らかなごとく硬化量は Fe₂O₃ 6g/l の添加で最大になる。この場合の黄血塩と酸化鉄との間の反応は約 600~700°C で



のごとく進み、(6) 式で生じた KCN は約 850°C 以上で Fe₂O₃ と反応して



となる。従つて上記の諸反応は結局



で示される。黄血塩 9g/l 添加した場合の (9) 式を満足する Fe_2O_3 の量は 6.52g/l で、この場合に最も滲炭窒化が進むものと予想されるが、実験の結果も大体この計算値と一致する。ただ、僅かに実測値は計算値よりも少ない程度の開きがある。その理由を考えてみるに、(7)、(8) 式の反応が十分に進行すれば (7)、(8) 式を満足する Fe_2O_3 の量は各々 1.30g/l および 5.217g/l (合計 6.517g/l) である。しかるに (7) 式の反応の起る温度では塩は既に熔融しており、これが Fe_2O_3 粉末を覆い、それぞれの比重の差で Fe_2O_3 粉末は容器の底に沈むので、 $(\text{CN})_2$ ガスと Fe_2O_3 との接触が十分には行われなため (7) 式の反応は完全には進み難い。しかるに (8) 式は熔融塩 KCN と Fe_2O_3 とが同一容器内で互に接触している場合なので、この反応は完全に進行する。従つて全体としては (7) 式に消費されない Fe_2O_3 量だけが計算値よりも少なくなつて現われてくるのである。

(3) 酸化剤として Fe_2O_3 と H_2O とを同時に添加した場合。

黄血塩添加量を 9g/l air, 結晶水添加量を 0.5g H_2O /l air と一定にし、これに Fe_2O_3 添加量を変えて 900°C-1h 加熱炉冷した場合の実験結果について簡単に述べよう。硬化量はいずれの鋼においても Fe_2O_3 4g の添加で最大となる (図面略)。空気気圏の場合は Fe_2O_3 添加量 5g で硬化量最大となつたが、空気中に更に H_2O 0.5g を添加したことにより Fe_2O_3 の添加量 4g で最大となり約 Fe_2O_3 1g だけ少なくなつている。この理由について考えるに、(1) の項でも述べたごとく、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 9g/l air に対し最大の硬化量を得るために必要な H_2O の添加量は 0.103g/l air であるから、0.5g H_2O の添加では 0.5g-0.103g=0.397g H_2O だけ過剰となる。この過剰の H_2O は (4) 式の反応後に生じた KCN の一部を酸化して KCNO とする。従つて (5) 式に消費される Fe_2O_3 の量はこの過剰の H_2O 量だけ少なくてすむものと考えてよい。しかし酸素当量にして H_2O の 18g は Fe_2O_3 の $\frac{1}{3} \times 160\text{g}$ に当るから、

H_2O 0.397g は $0.397\text{g} \times \frac{160}{3} \times \frac{1}{18} = 1.18\text{g}$ Fe_2O_3 に相当する。従つて結晶水 0.5g H_2O を添加する時は Fe_2O_3 添加量は 1g 少い 4g/l で硬化量が最大となるのである。

以上述べた Fe_2O_3 の他にさらに H_2O を添加した場合の硬度変化についてみるに、 H_2O の添加により表面硬度、硬度変化は著しく大となるが、これは H_2 の影響によるものであろう。

(4) 加熱時間の影響について

酸化剤の種類と加熱時間との関係をしらべるために (1) [9g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1467\text{g}$ H_2O]/l air, (2) [9g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5\text{g}$ Fe_2O_3]/l air との2種類を 600°C に加熱し、その温度において保持時間を変えた場合の各種鋼の重量増加量および表面硬度を求めてみた (図面略)。前者においては表面硬度は約 30 分の加熱で最大を生じ重量増加も 30 分附近ではほぼ最大となる。後者においては表面硬度は 1 時間の加熱で最大となるが、重量増加量では 1 時間の加熱においてもなお増加の傾向を示す。

この理由は次のように考えると首肯できる。前述のごとく、 H_2O を添加する場合には主として 600°C~700°C の反応において $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ を生ずるが、この反応は比較的短時間の中に完結するのに反し、 Fe_2O_3 を添加する場合には前者よりかなり高温の 850°C 以上において $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ を生じ、しかもこの反応は Fig. 4 の圧力変化よりも判るごとく 900°C に保持後もかなりの時間継続する。従つて、 Fe_2O_3 添加の方が加熱時間を長くしても滲炭窒化能力は H_2O 添加に比して余り急激に衰えないのである。

(5) 塩添加量と試料表面積との関係

塩添加量と試料表面積との関係は実地応用の場合に直ちに問題となることであるが、これについて検討するため単位時間における単位表面積に対する塩添加量を変えて、900°C-1h 加熱炉冷した場合の硬化量を求めてみた。この場合の塩添加量は [9g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.11\text{g}$ H_2O]/l. air と一定にし、試料表面積を種々変えてみたのであるが、その結果を Fig. 6 に示す、これより明らかなごとく、単位表面積に対する添加量を増すほど重量増加量は次第に大となるが、塩添加量 0.6g/cm²-h において飽和値を示している。同図の丸で示す曲線は試料を塩より 1cm の所に置いたもの、四角で示す曲線は塩より 20cm の所に離して置いたものである。これは、単位表面積に対する塩添加量が多い場合には塩よりの距離に関せず試料はよく硬化するが、添加量が少なくなると塩より遠く

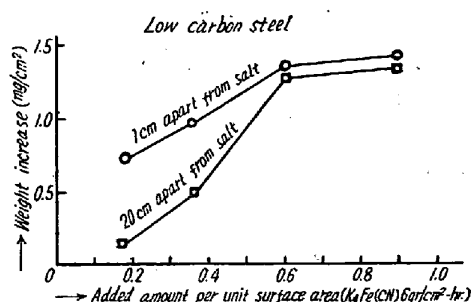


Fig. 6. Weight increase after 900°C-1h. heating by the added amount of $[9\text{gK}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.11\text{g H}_2\text{O}]/\text{l. air}$, due to the variation of the added amount per unit surface area of the specimens.

に置いた試料は硬化量が著しく少くなることを示すもので、発生ガス量が少くなれば塩より近い試料が有効ガス成分を吸収し、遠くの方では滲炭窒化力が失われてくるからこのようになるのである。

IV. 総括

黄血塩による滲炭窒化に関係のある熱分解反応には 600~700°C における第一次分解、および 850°C における第二次分解の 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ごとき固体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かめるとともに、その間の酸化剤と塩との反応機構について考察し、さらにガス状の酸化剤と固体酸化剤の適量とを理論式に従って配合して使用することが表面硬化に最も有効であることを確かめた。また、試料単位表面積に対する塩添加量と硬化量との関係を求め、実用化への基礎資料とした。その要点は次のごとくである。

1) 空気の密閉気圏中に最適量なる約 6g/l 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と Fe_2O_3 を添加した場合のいずれにおいても、理論的に $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ の濃度の最大になる所において最もよく硬化が進んでいることを確かめ、その場合の H_2O および Fe_2O_3 と $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ との間の反応について考察した。

2) 酸化剤としてガス成分を添加する場合には、主として 600~700°C の第一次分解において $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ 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、前者よりもかなり高温の 850°C 以上において $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ 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もかなり高温の 850°C 以上に於いて $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ 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。

3) 単位時間における単位表面積に対する塩添加量の硬化量に及ぼす関係をみるに、その量を増す程硬化量は次第に大となるが、添加量が約 $0.6\text{g}/\text{cm}^2\text{-hr}$ に達すると硬化量はほぼ飽和値を示す。添加量がこれより少ない場合には塩より遠くに置いた試料は近くに置いた試料に比して著しく硬化量は少くなるが、添加量がこれ以上になると硬化量に及ぼす距離の影響は極めて小さくなる。

本研究は文部省科学試験研究費の一部で行われたものであつて、当局の御厚意に対し深く感謝致します。

文 献

- 1) 岡本, 白井: 鉄と鋼, **41** (1955) No. 2, 127
- 2) 白井: 鉄と鋼, **41** (1955) No. 4, 424