

(1) 水素添加により、過共析鋼に“網状炭化物亀裂”が発生することを確認し、“網状炭化物亀裂”の主原因が過飽和水素であることを明らかにした。

(2) 過共析鋼のマクロ毛割れ、破断面における白点は、“網状炭化物亀裂”そのものを肉眼的に検出しているにすぎないことを明らかにした。

(3) 従来、亜共析鋼の白点発生の原因についてのべられてきた諸説では説明できない過共析鋼の白点発生の特性が、この“網状炭化物亀裂”の存在を考慮に入れることによつて、明確に解明できることを明らかにした。(昭和 31—8 月寄稿)

文 献

- 1) 学術部第 19 小委員会報告Ⅱ(1936) p. 145~146
- 2) 本多光太郎, 広根徳太郎: 学術部第 19 小委員会報告Ⅴ(1937) p. 51~53

- 3) J. H. Andrew: H. Lee: A. K. Mallik: and A. G. Quarrell: Journal of Iron and Steel Inst. (1946) 153 No. 1, p. 67~113
- 4) 下川義雄: 鉄と鋼(1949) p. 54~59
- 5) H. Bennek: H. Schenck and H. Muller: Stahl und Eisen (1935) 55, p. 321~331
- 6) 本多光太郎, 広根徳太郎: 学術部第 19 小委員会報告Ⅰ(1936) p. 111~117
- 7) I. Musatti and A. Reggiori; Metal Progress (1936), 30, p. 51~56
- 8) A. W. Dana: F. L. Shortsleeve and A. R. Troiano: Journal of Metals (1955) p. 895~905
- 9) J. B. Gero and A. R. Troiano: Iron Age (1953) p. 133~137

ガス滲炭に関する研究†

(市販耐熱鋼および電熱線材の各種雰囲気に対する耐侵食性について)

河上益夫*・小室登**・結城晋***

STUDIES ON THE GAS CARBURIZATION

On the Erosion Resistance of Many Kinds of Steel and Electric Heating Elements for Controlled Atmospheres.

Masuo Kawakami, Dr. Sci., Noboru Komuro, and Susumu Yuuki

Synopsis:

Such parts as gas converting retort, heating retort, muffle, basket, fixture, net, conveyer, fan, fan shaft, etc. made of heat resisting steel and also metallic heat elements or radiant tube usually are used to controlled atmospheres furnace for gas carburizing, bright heating or gas carbonitriding.

These parts are eroded at high temperature due to oxidizing, carburizing, nitriding or carbonitriding.

In this paper are reported such erosions observed as for many materials treated in controlled atmospheres. As the results these materials are classified to four types of erosion, A, B, a and b.

I. 緒 言

ガス滲炭をはじめ鋼の光輝加熱,あるいはガス滲炭窒化などのように調節雰囲気による熱処理を実施する炉には耐熱鋼製品が多く必要とされる。すなわちガス変成レトルト,鋼材加熱マッフルならびにトレイ,バスケットフィクスチャー,ネット,レール,コシペアー,雰囲気攪拌ファン,軸などのごときである。これらはラジ

ントチューブや電熱線のような発熱体とともに高温で長期間それぞれの気流に曝されるために滲炭あるいは滲炭窒化作用を受ける。またNH₃分解レトルトの内面などは窒化され,大気あるいは加熱燃料の燃焼生成ガスと接

† 昭和 31 年 4 月本会講演大会(東京)にて講演

* 東京工業大学教授, 理博

** 東京工業大学

*** 日本精工

蝕する部分はいずれも酸化や脱炭を受ける。その結果材質が侵食劣化するが侵食の程度は鋼種によることはもちろん、雰囲気の種類とその組成、使用温度、加熱冷却状況などの条件によつてもいちじるしく異なる。もしも鋼種が使用条件に対して不適當であれば短期間に消耗破損するにいたる。しかし一般にこれらが使用不能となるまでの時間、すなわち耐久力は鋼種の雰囲気に対する耐侵食性とともにもその高温における機械的強度に左右されるから侵食あるいは変形のいずれかの顕著な破壊の因子によつて決まる。もちろん侵食性は変形に対して密接に関連しているがその関係は頗る複雑である。従来各耐熱鋼の耐酸化性¹⁾および高温強度に関する報告²⁾は数多いが前記のような各種雰囲気に関する耐侵食性については系統的に明瞭にされていない。本報告は市販の代表的耐熱鋼および電熱線材について高温における酸化ならびに滲炭性窒化性および滲炭窒化性の雰囲気に対する耐侵食性を比較検討したものである。

II. 鋼材試料

試験に供した各種鋼材を記号とともに Table 1 に表示した。すなわち軟鋼、カロライズ処理軟鋼、フェライト系高 Cr 鋼、オーステナイト系 Cr-Ni 鋼、Cr-Mn 鋼、Fe-Cr-Al および Ni-Cr の電熱線など合計 10 種類の各種規格材である。カロライズは Fe-Al 等量合金末に NH₄Cl を加えたものを用いて行つた。軟鋼、耐熱鋼などは圧延材を約 10×20 mm、厚さ 3~8 mm に加工後エメリー紙 O2 に全面を仕上げ、電熱線は一般に市販される状態を考慮し 5 mmφ の線材で酸化皮の附着したものをそのまま長さ 20 mm に切断して用いた。なおカロライズ軟鋼の Al 合金層の深度は約 0.1 mm で表面に化合物層がわずかに認められる程度である。

III. 実験方法

前記各試料を燃焼ボートに乗せガス気流が均一に接触するように配置し、これを電気炉内の 35 mmφ 石英管中に装入しつぎのような各種の雰囲気を送つた。すなわち酸化性雰囲気としては水蒸気を約 2% 含有する湿潤空気、滲炭性雰囲気としては都市ガスを 1000°C の BaCO₃ 5% 活性炭炭粒層に通じて変成した³⁾もの、これは CO 24%、CO₂ 0.05%、H₂ 42%、H₂O 0.1%、CH₄ 8%、N₂ 残部からなるもの、窒化性雰囲気としては乾燥 NH₃ また滲炭窒化性雰囲気としては前記の強滲炭性ガスに NH₃ を 10% 混合したものをを用いた。ガスの流速はいずれも 500 cc/min とし処理温度は 800°C、900°C および 1000°C のうち適当な 2 温度を選んだ。処理時間は 8 h ずつ 5 回で合計 40 h 行い、各回とも加熱の場合は試料を所定温度の炉中に装入して急熱し、冷却の場合は外部より水冷の炉端に移して急冷した。このように急熱、急冷を行えば O、C、N、C-N などの侵食諸元が反応滲入あるいは拡散固溶して形成した酸化層、滲炭層、窒化層、滲炭窒化層などの形成層と地金との間に熱変化の差が急激に起るからこれらの形成層は亀裂を生じたりあるいは地金から剝離されやすくなる。また形成拡散層が焼入、焼戻を受け組織の変化が繰返されるので侵食劣化あるいは変形が促進される。したがつて急熱急冷処理はかかる雰囲気による侵食速度が概して緩慢な耐熱鋼の耐侵食性を短時間に比較するのに適當であることがわかつた。実際にトレイ、バスケット、フィクスチャー、ネット、コンベアーなどはこのような苛酷な条件で使用されるから実際の使用状態における侵食状況を察知する上においても適している。

実験の際に各回ごとに重量増加を測定し、同時に表面

Table 1. Samples.

Mark	Material	JIS	Phase	Composition (%)					
				C	Si	Mn	Cr	Ni	Other
M	Mild steel	SIOC		0.12	0.26	0.51			
CM	Calorized "	"		"	"	"			
F-13	Stainless "	SEC 1	Ferrite	0.12>	0.75>	0.60>	12-14	0.60>	
F-18	" "	SEC 4	"	0.12>	0.75>	0.60>	16-18	0.60>	
F-25	Heat resisting "	446 (AISI)	"	0.35>	1.00>	1.00>	23-27		N ₂ 0.25>
AN-18	Stainless "	SEC 8	Austenite	0.06>	1.00>	2.00>	18-20	9-11	
AN-25	Heat resisting "	SEH 5	"	0.25>	1.5-2.5	2.00>	24-26	19-22	
AM-12	" "	SEH 5 (JES)	"	0.25>	0.8-1.2	15-17	10-12		VO.5-1.0
FC	Electric heating element	Fe-Cr-Al No. 2	Ferrite	0.05>			20		Al 3
NC	"	Ni-Cr No. 1	Austenite	0.05>			20	80	

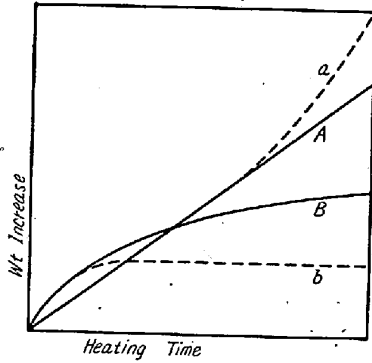


Fig. 1. Types of rate for weight increase by diffusion.

状態の変化を観察した。また 40 h 処理後の全重量増加および長さ 20 mm に対する膨脹変形量を測定し、形成層の断面を鏡検して侵食深度を測定した。その結果、材料により侵食性を 4 種類の型式に分類した。一般に重量変化あるいは拡散深度など侵食量の時間的变化、すなわち侵食速度は Fig. 1 に図示したように A, B の 2 型式に大別される。A 型式は形成層が多孔質であるために侵食速度は形成層の厚さに全く無関係に一定である。この場合は侵食速度は専ら鋼材表面における反応速度に左右され侵食は時間に比例して直線的に進行する。B 型式は形成層が緻密でかつ密着性に富み侵食ガスまたは侵食元の拡散を阻害するから侵食は拋物線法則に従うのが特徴であり、侵食速度はこれらの拡散速度に支配される。また a 型式ははじめに直線的あるいは拋物線的に進行するが、形成層がある厚さに達するとこれと素材の比容積がいちじるしく異なるため、その間に破壊応力を生じ、形成層に亀裂が入ったり、剝離脱落したりする。その結果ある場合は表面が不均一に侵食され表面積が増大する。これらの原因により侵食速度が急激に増加するものである。b 型式は B 型式の特殊な場合であつて最初拋物線法

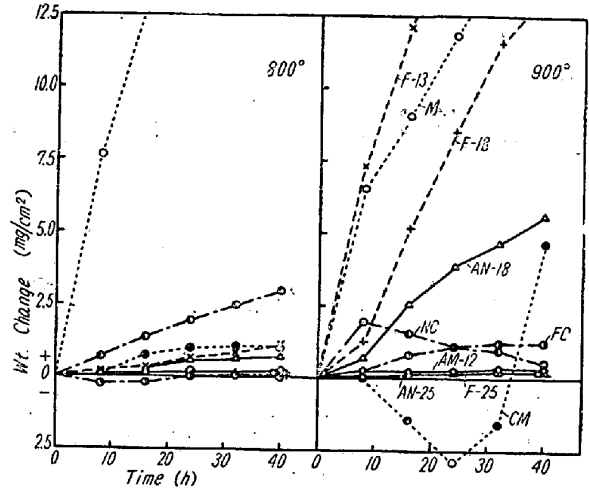


Fig. 2. Relation between time and weight change of steels oxidated at 900° and 1000°C in 2% H₂O wet air.

則にしたがつて進行するが形成層が一定の厚さに達すると、それ以後は拡散が事実上停止し、侵食量は時間の経過に対して変化することなく一定となる。この場合は侵食量も僅少であつて形成層はきわめて薄く緻密であり、素材との密着性も頗るよい。耐酸性についていえば a 型式に類するものは最も劣り、ついで A, B の順で向上し b 型式が最すぐれている。以上のように各型式から大体その侵食機構、および形成層の保護性を推察することができる。また比較的短時間の試験結果から長時間にわたる実用成績を予測することが可能である。

IV. 実験結果と考察

1. 耐酸化性

まず比較のために各鋼の耐酸化性を測定した。その結果を Fig. 2 および Table 2 に示す。この結果によれば 900°C では軟鋼, Cr-Mn 鋼, 1000°C ではこのほかに 18 Cr 鋼, 18-8 鋼, カロライズ軟鋼の酸化侵食がい

Table 2. Weight increase, erosion depth, expansion length and type of oxidizing rate of steels oxidated for 40h at 900°C and 1000°C in 2% H₂O wet air,

Mark	Wt. increase (mg/cm ²)		Erosion depth (mm)		Expansion length (mm)		Types of oxidizing rate	
	900°C	1000°C	900°C	1000°C	900°C	1000°C	900°C	1000°C
M	100.1	—	0.9	1.3	1.23	—	B	B
CM	1.0	29.8	—	—	0.04	1.43	b	a
F-13	21.2	87.5	0.05	0.75	0.26	0.81	B	B
F-18	0.3	12.1	0.01>	0.08	0.06	0.27	b	B
F-25	0.5	1.4	0.01>	0.01>	0.01	0.02	b	b
AN-18	1.7	9.7	0.02	0.05	0.02	-0.02	b	A
AN-25	0.9	2.0	0.01>	0.02	0.01>	0.01	b	a
AM-12	—	—	—	—	—	—	A	a
FC	0.1	0.1	0.01>	0.05	0.01>	0.01>	b	b
NC	1.0	1.0	0.08	0.10	0.01>	0.01	b	b

ちじるしい。カロライズ軟鋼は 900°C では表面に緻密な耐熱性の Al₂O₃ 膜を生成するので耐酸化性は良好であるが、1000°C では時間の経過に伴い Al が鋼中に拡散し表面の Al 量が減少するため Al 拡散層が局部的に破壊し、素材軟鋼の酸化が進行する結果耐酸化性を失う。軟鋼、13 Cr 鋼の酸化皮は高温なほど多孔質となり 13 Cr 鋼の酸化皮は軟鋼のそれより脱落しやすい。フェライト系高 Cr 鋼は Cr 量の増加に従い地金に対して密着性のよい酸化薄膜を生ずる。しかし 1000°C における 18 Cr 鋼の酸化膜は相当の厚さに達する。18-8 鋼は 900°C では酸化膜の保護性が良好で比較的耐酸化性が強いが、1000°C では緻密な酸化膜が成長し地金の熱膨張係数が大きい急熱急冷の際にいちじるしい応力を発生し、酸化皮が剝離飛散するので急激に耐酸化性を減ずる。25-20 鋼はいずれの温度でも耐酸化性が優秀である。Cr-Mn 鋼は Mn が Cr よりも酸素に対する親和力が大きいこと Mn の酸化物に富む焦茶色の剝離しやすい酸化皮を形成し、その融点が低いことも酸化を助長し、900°C の酸化量は 13 Cr 鋼よりも大きく軟鋼に近い。1000°C では酸化皮が半融状態を呈して酸化がいちじるしく進行する。Fe-Cr-Al 電熱線は Al の酸素親和力が Cr より遙かに大きいこと Al の選択酸化が起り Al₂O₃ の白色酸化膜を生じ、また Ni-Cr 線は緑黒色密着性の Cr 酸化膜で覆われ、耐酸化性は後者の方が幾分劣る。以上の結果から耐酸化性は概してフェライト系鋼種がよいがもちろんオーステナイト系鋼種は高温強度、常温加工性、粒成長に対する抵抗性など遙かに勝る。鋼に十分な耐酸化性を附与するには 900°C では Cr は 18% 以上、また 1000°C では 25% 以上が必要であり Ni は余り影響しないが多量の Mn はこれを劣化し

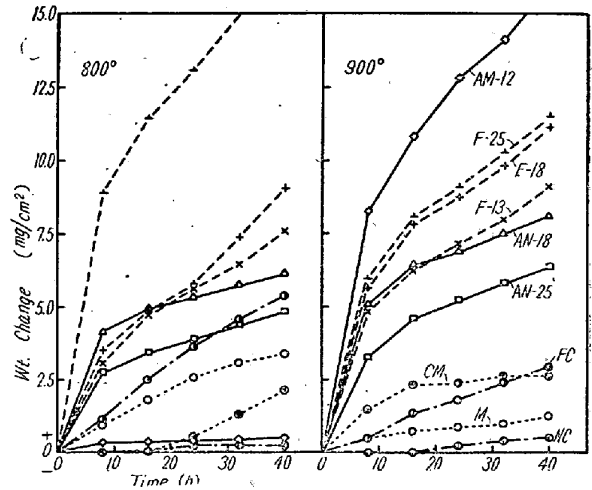


Fig. 3. Relation between time and weight change of steels carburized at 900°C and 1000°C in gas mixture CO 24%, CO₂ 0.05%, H₂ 42%, H₂O 0.1%, CH₄ 8%.

少量の Al はいちじるしく向上する。酸化により各鋼は非金属性の酸化物を生成するが素材内部に酸素の拡散した形跡はほとんど認められない。これは酸素との化学結合力が非常に大きく、この温度範囲では酸素の固溶度が非常に小さいためである。

2. 耐滲炭性

耐滲炭性の結果を Fig. 3 および Table 3 に示す。この際重量測定は CH₄, CO などの過剰分解により表面に沈着した炭を除去して行つたが、同時に滲炭によつて生成した炭化物の分解により密着性の黒鉛を表面に析着するので重量増加は拡散炭素量と析着黒鉛量の和で表わした。軟鋼と 13 Cr 鋼は容易に滲炭し 1000°C では試料中心部まで炭素が拡散した。1000°C では軟鋼は急熱急冷の繰返しにより表層部に多量の粒状炭化物が集積

Table 3. Weight increase, erosion depth, expansion length and type of carburizing rate of steels carburized for 40h at 900°C and 1000°C in gas mixture CO 24% CO₂ 0.05%, H₂ 42%, H₂O 0.1%, CH₄ 8%.

Mark	Wt. increase (mg/cm ²)		Erosion depth (mm)		Expansion length (mm)		Types of carburizing rate	
	900°C	1000°C	900°C	1000°C	900°C	1000°C	900°C	1000°C
M	9.3	18.0	—	—	0.02	0.11	B	B
CM	0.3	0.7	—	—	0.01	0.07	b	—
F-13	5.2	17.0	1.0	1.7	0.05	0.11	B	B
F-18	1.3	5.4	0.01>	0.18	0.04	0.08	B	B
F-25	0.1	0.8	0.01>	0.02	0.01>	0.01	b	b
AN-18	0.4	3.1	0.02	—	0.01>	0.03	b	B
AN-25	0.2	1.0	0.01>	0.02	0.01	0.01>	b	b
AM-12	0.2	-0.5	0.01>	0.01>	0.01>	0.02	b	—
FC	0.9	4.9	0.01>	0.06	0.01	0.01	B	A
NC	2.0+	3.1+	0.45	1.08	0.04	0.08	—	—

+ Maximum.

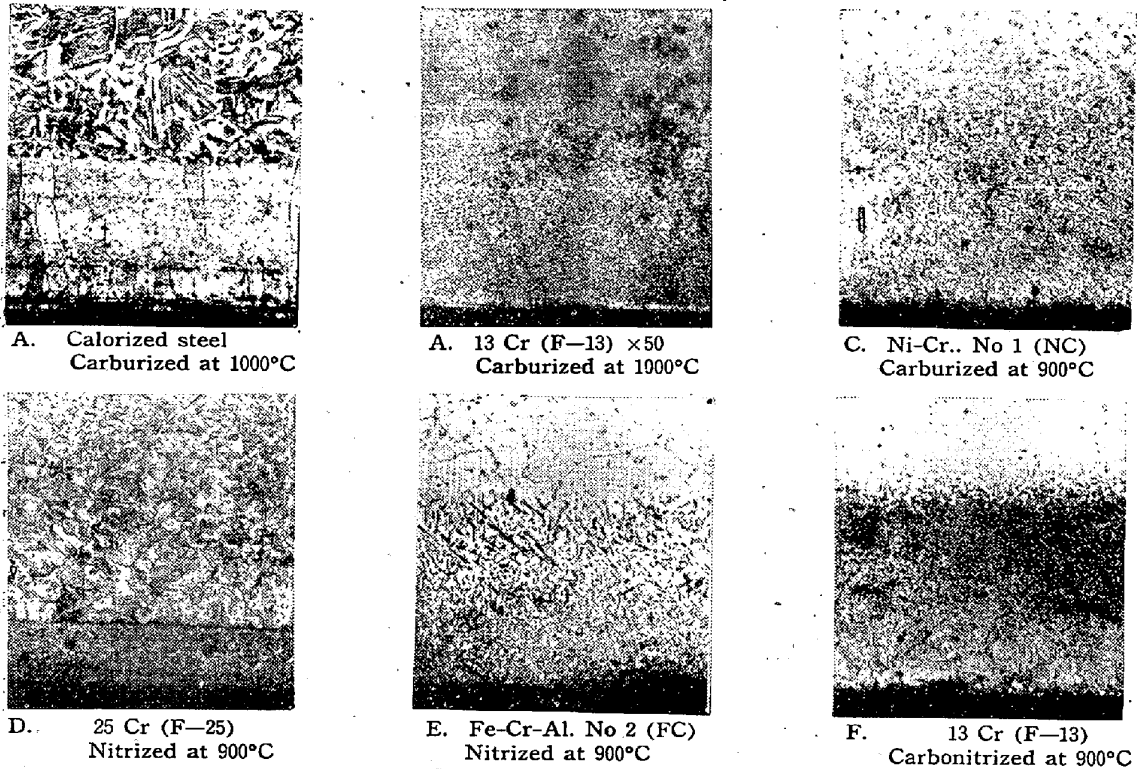


Photo. 1. Microstructure of erosion layer heated in various atmospheres for 40h.

×100(2/3)

し、炭化物が不安定なために黒鉛の推積がいちじるしく煤の析着は比較的少ない。カロライズ軟鋼は 900°C では微量の黒鉛を析着するのみでほとんど滲炭しないが 1000°C ではまず Al_2O_3 を生じこれが脱落するために重量減少をきたし、やがて Al 拡散層を通して Photo. 1-A のように部分的に滲炭が進み、諸所に吹出物を突出すると同時にいちじるしく滲炭および煤の沈着が起る。13 Cr および 18 Cr 鋼は表層部に Photo. 1-B のような多量の球状炭化物を蓄積するが Cr 量の増加に伴い急激に滲炭深度を減じ、25 Cr 鋼にいたってはほとんど認められない。18-8 鋼は軽度の滲炭を受けるが拡散炭素は大部分固溶しており滲炭深度は比較的に大きい。また 25-20 鋼はほとんど滲炭しない。これら各高 Cr 鋼は滲炭ガス中の微量 H_2O や CO_2 により酸化着色し 900°C では煤および黒鉛は少ないが 1000°C ではやや多量に析着する。Cr-Mn 鋼は全く滲炭せず、反つて軽度の酸化を受け、1000°C においては黒緑色の酸化薄膜が脱落しわずかに重量を減少した。Fe-Cr-Al 電熱線は時間とともに重量増加が直線的に進むが滲炭層は全く認められなかつた。これは生成した Cr 炭化物が Al の強い黒鉛化作用により分解して表面に黒鉛を析出しこれが時間に比例するためである。Ni-Cr 線はまず急速に C 含量の高い脆弱な炭化物相を形成しこれが煤とともに脱落するので時間に伴い重量が減少する。また炭素の拡散が

いちじるしく、Photo. 1-C のような球状炭化物からなる深い滲炭層を生ずる。したがって滲炭によりいちじるしく電気抵抗を増加し、また Ni の接触作用が強いために煤の沈着がいちじるしいから電氣的短絡を起す危険がある。これらの結果から 1000°C までの耐滲炭性をうるには Cr は 18% 以上が望ましく、25% もあれば十分である。また少量の Al、多量の Mn はいちじるしくこれを改善するが多量の Ni は反つて害がある。なお Ni は CH_4 、 CO の接解分解能が強く煤の沈着をいちじるしく促進する。この傾向は Fe, Al, Cr の順に小さくなり、生成炭化物を分解し黒鉛を析着する傾向もこの順に減ずる。多量の Mn はこのいずれをもいちじるしく阻止する。

3. 耐窒化性

NH_3 気流中における各鋼の耐窒化性を Fig. 4 および Table 4 に掲げた。軟鋼は生成窒化鉄が分解しやすいから温度の上昇にしたがい窒化量を減じ、900°C の窒素拡散量は僅少である。カロライズ軟鋼は表面に安定な AlN を生じ窒素の拡散を阻止するが剥離しやすいために部分的に窒化が起る。フェライト系高 Cr 鋼は Cr 量に比例して重量増加がいちじるしいが窒化深度はこの逆に減少する。Cr は安定な窒化物を生成するとともに窒素固溶度を減じ拡散を阻止するため窒化層は Photo. 1-D のように不連続な ϵ 相を形成し拡散層はほとんど認

Table 4. Weight increase, erosion depth, expansion length, and type of nitriding rate of steels nitrided for 40h at 800°C and 900°C in dry NH₃ gas.

Mark	Wt.increase (mg/cm ²)		Erosion depth (mm)		Expansion length (mm)		Types of nitriding rate	
	800°C	900°C	800°C	900°C	800°C	900°C	800°C	900°C
M	3.4	1.0	—	—	0.09	0.06	B	B
CM	2.1	2.6	—	—	0.05	0.01	a	b
F-13	7.6	9.1	—	0.46	0.08	0.06	B	B
F-18	9.1	11.1	—	0.35	0.12	0.14	B	B
F-25	16.5	11.5	—	0.25	0.14	0.11	B	B
AN-18	6.1	8.1	0.16	0.24	0.07	0.07	B	B
AN-25	4.8	6.4	0.08	0.15	0.05	0.08	B	B
AM-12	0.6	16.3	0.01>	0.64	0.01	0.10	b	B
FC	5.4	2.9	0.33	0.33	0.07	0.01	A	A
NC	0.3	0.5	0.04	0.05	0.02	0.01	b	b

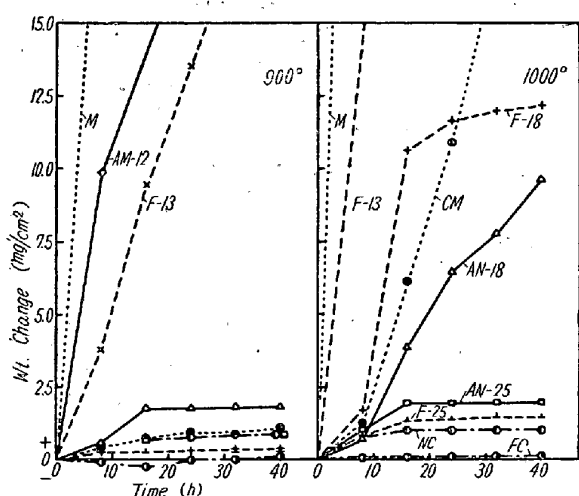


Fig. 4. Relation between time and weight change of steels nitrided at 800°C and 900°C in dry NH₃ gas.

められない。したがってこの球状ε相の窒素含量はCrの増加に伴い高くなる。なお、800°Cのこれら窒化層の深度は非常に不均一であるがこれはNH₃中の微量水分により生成するCr₂O₃が温度の低いほど安定となり窒化を阻止するためであると考えられる。オーステナイト系各鋼種はCr量の増すにしたがい窒化されがたいが800°CのCr-Mn鋼は微量水分により表面に非常に安定なMn酸化物の皮膜を生じ窒化が阻止される。総じてオーステナイト系鋼種はフェライト系鋼種にくらべ窒素の固溶度を増すがその拡散が困難で窒化速度が緩慢である。いずれの温度でもFe-Cr-Al線材は不均一ではあるが容易に窒化されPhoto. 1-Eのような球状について針状組織の窒化層を形成するがNi-Cr線はほとんど窒化しない。

このようにフェライト系鋼種はCr量が多いほど窒化量は多く、オーステナイト系鋼種はその反対であるが窒化深度はいずれもCr量とともに逆に減少し、Cr量が

多くかつ温度が低いほど生成窒化物の窒素含量が高くなる。CrとAlは安定窒化物を形成し、窒素の拡散を困難にする。またNiがこれらと共存する時は耐窒化性をいちじるしく向上させる。各鋼種の表面は銀白ないし灰黒色を呈し、一般に窒化量は大きいが窒素との親和力は比較的弱いから窒化層は金属性に富み、温度の上昇とともに窒化物の分解が起る。

4. 耐滲炭窒化性

Fig. 5 および Table 5 に各鋼種の耐滲炭窒化性を示す。滲炭窒化は大體滲炭とその傾向をおなじくするがこれよりも一段と侵食劣化が烈しい。しかし滲炭にくらべて煤および黒鉛の生成が概して少い。これは窒化の影響もあるが窒素により炭化物が安定になると同時にCO、CH₄の接触分解能が減ずるためである。800°Cでは軟鋼、Ni-Cr線が比較的耐滲炭窒化されやすいが他は酸化着色するのでみであり、900°Cでは13Cr鋼、軟鋼、

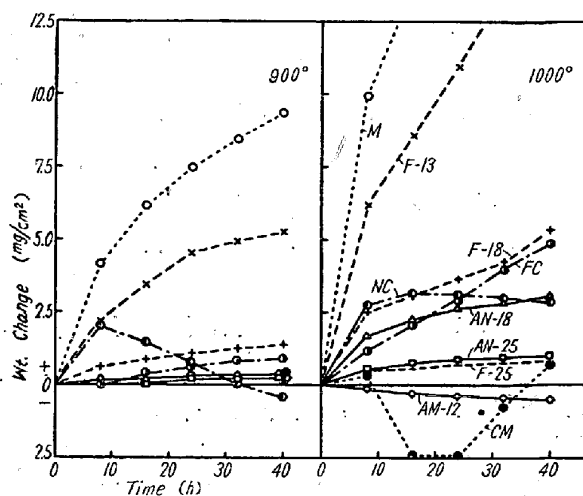


Fig. 5. Relation between time and weight change of steels carbonitrided at 800°C and 900°C carburizing gas added NH₃ 10%.

Table 5. Weight increase, erosion depth, expansion length and type of carbonitrizing rate of steels carbonitrized for 40h at 800°C and 900°C in carburizing gas added NH₃ 10%.

Mark	Wt. increase (mg/cm ²)		Erosion depth (mm)		Expansion length (mm)		Types of carbonitrizing rate	
	800°C	900°C	800°C	900°C	800°C	900°C	800°C	900°C
M	36.7	16.6	1.55	—	0.80	0.21	a	B
CM	1.0	4.7	—	—	0.02	0.06	b	—
F-13	1.1	22.3	0.01>	1.4	0.07	0.16	B	B
F-18	0.1	12.1	0.01>	0.72	0.01>	0.13	b	B
F-25	0.2	0.3	0.01>	0.01>	0.01>	0.02	b	b
AN-18	0.7	5.6	0.02	—	0.03	0.04	b	B
AN-25	0.1	0.2	0.01>	0.01	0.01>	0.04	b	b
AM-12	0.2	0.3	0.01>	0.01>	0.01	-0.01	b	b
FC	0.1	1.2	0.04	0.04	0.01>	0.01	b	B
NC	3.0	2.0+	0.13	0.13	0.04	0.03	A	—

18 Cr 鋼, 18-8 鋼などの滲炭窒化がいちじるしい。軟鋼は 800°C では銀灰色を呈し滲炭窒化層が異常に膨脹変形し崩壊しやすい。900°C では稜部が裂けて盛り上り窒素が減少するために黒鉛の析着がいちじるしい。カロライズ軟鋼は 800°C では煤がわずかに附着するのみで変化しないが 900°C では Al 拡散層が破壊する。13 Cr 鋼は炭化物および窒化物が安定化するために軟鋼よりも重量増加が多く表面に多数のひびが入る。Photo. 1-D はこの断面組織である。18 Cr 鋼はほぼこれと同様に滲炭窒化し、また 18-8 鋼は不均一な拡散層を生ずる。25 Cr, Cr-Mn, 25-20 鋼などはいずれも滲炭窒化によく耐える。Fe-Cr-Al 線は煤の沈着も少なくほとんど滲炭窒化されないが、Ni-Cr 線は 800°C でも容易に滲炭され、900°C では滲炭の時とおなじく煤がいちじるしく脆弱な炭化物相を生じ時間とともに重量が減少する。900°C までの耐滲炭窒化性をうるには Cr は 18% 以上が必要であり、Al, Mn はこれを改善する。なお純銅は酸化性雰囲気には弱い還元性の雰囲気には全く侵食されないで CO, CH₄ および NH₃ などの接触分解作用が微弱であるからガス分析の試料採取管内の張に適する。

5. 耐滲炭性におよぼす酸化処理の影響

週期律表からも推察されるように Cr, Al などの酸化物ははなはだ安定であり、窒化物, 炭化物の順に化学的安定度を減ずる。したがってあらかじめ酸化処理を行えば酸化皮膜が窒化あるいは滲炭の進行を緩和し耐侵食性を向上することが予想される。

上記の実験結果にもしばしばこのような現象が認められた。各鋼種の光輝状態および 900°C × 8h 酸化処理後 1000°C において滲炭速度を比較した結果は Fig. 6 のごとくであつた。もちろん光輝状態のものでも滲炭雰囲気

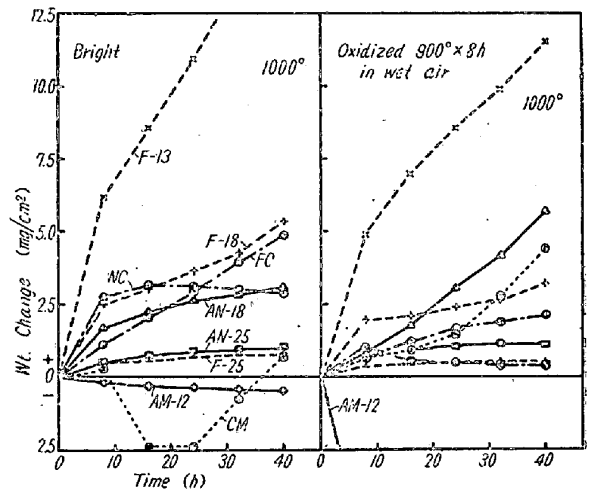


Fig. 6. Relation between time and weight change of bright state and oxidation treated steels carburized at 1000°C strong carburizing gas.

中の微量酸化成分により酸化親和力の大きい Al, Mn, Cr などの選択酸化が滲炭と同時に起るが、酸化処理を行うと明らかに耐滲炭性の向上するのが認められる。しかし 18-8 鋼は反つて滲炭量を増し、Cr-Mn 鋼は酸化膜が還元脱落しいちじるしく重量を減少する。またこれらと Ni-Cr 線は酸化物が一部還元されるために表面活性が増し煤および黒鉛の生成がいちじるしい。酸化処理は窒化および滲炭窒化に対しても同様の効果があるが大きな期待を寄せることはできない。

V. 結 言

市販の耐熱鋼, 電熱線材などの各種雰囲気に対する耐侵食性を比較検討した結果は上記のとおりであるが、実際にこれが使用される状態は頗る複雑である。すなわち内外両面が同時に 2 種の異なる雰囲気にかざされるもの、またこれが交互に繰返さるもの、位置により雰囲気およ

び温度の異なるもの、熱電対保護管のよとくにガスの滲入を嫌うもの、急熱急冷を受けるものなどいろいろである。したがってまず使用条件において最も材質を烈しく侵食劣化する雰囲気の影響速度が緩慢で侵食量をはじめ煤、黒鉛の生成量およびガス透過量の少い鋼種を選択して、さらに使用状態における機械的負荷の程度に応じて高温強度とくにクリープ限の高い Ni の他に Co, Mo, V, W などを含むオーステナイト系鋼種を採用すべきである。通常これらは圧延材の溶接品または鋳造品が使用されるがもちろん使用条件に十分に耐え得る適当な設計と加工を必要とする。また本題を脱するが炉材、

非金属発熱体におよぼす雰囲気の影響も重要であり、耐熱鋼、電熱線材とならびこれらの諸問題を解決することが調節雰囲気による熱処理の工業的進歩を実現するためにはなほだ重要であることを痛感する。終りに試料の一部を提供の赤羽冶金 K.K. に謝意を表する。

(昭和 31—7 月寄稿)

文 献

- 1) 河上：金属理化学，(1947) 314
- 2) 日本会属学会：金属便覧，(1952) 605
A.S.M. Metals Handbook，(1948) 562
- 3) 河上，小室：日本金属学会誌 18 (1954) 158

焼入油の老化について (III)*

(老化防止剤に関する 2, 3 の実験)

多賀谷 正義**・田村 今男***・杉本 孝一***

ON THE DETERIORATION OF QUENCHING OILS (III)

(Some Experiments on the Deterioration Inhibitor)

Masayoshi Tagaya Dr. Eng., Imao Tamura and Koichi Sugimoto

Synopsis:

The effect of several kinds of inhibitors against the deterioration of quenching oils was examined experimentally. It is concluded, from the results, that most of oxidation inhibitors examined here seem to elongate the initial stage (induction period) of deterioration and to accelerate the oxidation of oil in the later stage (polymerizing period) by a catalytic action of the oxidation products of inhibitors. Although for quenching oil the inhibitor should be effective not only in the initial stage but also in the later stage of oxidation process, there was a difficulty in finding such inhibitor. But, some good effects were observed in certain cases, that is, n-phenyl- α -naphthyl-amine in soya-bean oil, di-phenyl-amine and di-tert.-buthyl-para-cresol in 110-dynamo oil and di-tert.-buthyl-para-cresol in 120-cylinder oil, when the concentration was about 0.5%.

I. 緒 言

焼入油の老化についてはすでに発表¹⁾したところであるが、かかる焼入油の老化を防ぐことができれば非常に好ましいことである。現在潤滑油等において多数の酸化防止剤が発見されているが、これが果して焼入油に対しても効果があるか否かを 2, 3 の実験によつて検討してみた。

II. 試料および実験方法

供試焼入油として、大豆油、110-ダイナモ油、120-シリンダー油の三種を用いた。大豆油は油脂の中でも老化がはやいので、油脂の代表として選んだ。110-ダイナモ

油は礦油を主体とする焼入油のベース油としてよく用いられるもので、粘度が適当であり、しかもタービン油より老化がはやいから、礦油の代表としてこれを選んだ。120-シリンダー油は非常に老化のはやいマルテンパー油の代表として選んだものである。これらの油の性状は Table 1 に示したとおりである。

老化防止剤として用いた試料は Table 2 に示すとおりで、主としてフェノール類と芳香族アルミン類であるが、いずれもすでに油脂あるいは潤滑油の酸化防止剤と

* 昭和 30 年 4 月本会講演会にて発表

** 大阪大学教授，工博

*** 大阪大学工学部