緩和滲炭に関する基礎的研究 (第 1 報)

河 上 益 夫* 藤 英 章*

Masuo Kawakami and Eisho Fuji
Fundamental Study on the Mild Carburization (1th Report).

When steel, especially chrom-steel, is super-carburized, its case becomes so brittle that it often suffers danger of flaking or cracking in heat treatment or mechanical working. There are a few methods to prevent super-carburization. The most effective one is mild carburization by the use of any suppressor by adding to the carburizer consisting of charcoal and such a promotor as BaCO_3 or Na_2CO_3 . There is also another mild carburization method which is to use a carburizer containing a weak promotor or decayed carburized by repeated using. In view of reactions between suppressors and promoters, we classified the former into three systems; Silica-, Alumina-, and Phosphate-. In the first the mechanism of mild carburization in Silica- system was investigated, and it was found that silica reacts with promotor BaCO_3 or Na_2CO_3 forming $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ at carburizing temperature, and since such a product has little effect for carburizing, the strong promotive power of BaCO_3 or Na_2CO_3 decreases in using it together with silica. Si on Fe-Si as suppressors suffers oxidation in carburizing atmosphere, and then the produced oxide, SiO_2 reacts with the promotor as above.

(Received November 17, 1943)

I. 緒 言

鋼を滲炭する場合にこれを過剰に行へば、炭素は表層部に堆積し炭化物を形成して滲炭層を脆弱ならしめることは能く知られた事實⁽¹⁾である。特に含クロム鋼等ではこの傾向が著しい。その結果、熱処理や機械加工の際に割離、焼割れ、研磨割れ又は變形等の障害を招く。斯かる缺陷を防止せんが爲に緩和滲炭法がある。これには種類が多いがその一つに促進劑の BaCO_3 や Na_2CO_3 を含む滲炭劑に緩和劑を添加して行ふ方法⁽²⁾がある。この際緩和劑が如何にして緩和作用を営むかは從來餘り明瞭でないが、凡そ次のように考へられて來た。即ち (1) 緩和劑による滲炭防止層の形成或は (2) 滲炭劑中の炭素の不活性化等であつた。緩和滲炭法にはその他に弱い促進劑や使ひ古しの滲炭劑⁽³⁾を用ひたり、或は過剰滲炭層を高温で擴散せしめる事⁽⁴⁾等も行はれて來た。著者等は斯かる緩和滲炭の機構を考究することを目的として研究を進めつつある。先づ初めに促進劑として BaCO_3 又は Na_2CO_3 を含む滲炭劑に對する緩和劑の作用機構を究明しようと思ふ。

II. 緩和劑の分類

豫備實驗の結果、滲炭に於ける緩和作用の主因は緩和劑と促進劑との反應によつて滲炭初期に活性な促進劑の BaCO_3 又は Na_2CO_3 が漸次不活性な反應生成物に變化する

にあることが判つた。この見地よりして著者等は從來用ひられた各種の緩和劑を Silica 系、Alumina 系及び磷酸鹽系に分類したが、各系の緩和劑は下記の様な反應が主体となつて緩和作用を営むものと推定される。

(1) Silica 系 これには珪砂、Fe-Si、⁽⁵⁾ (3) (4) Si; ユークス⁽⁴⁾ (5), 褐炭⁽⁵⁾ 粘板岩⁽⁶⁾ 等が屬する。 SiO_2 を例にとれば、これが促進劑に作用して次の反應が主として行はれる。

即ち SiO_2 は酸として炭酸鹽の鹽基に働きて珪酸鹽を形成し同時に CO_2 を放出する。更に $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ⁽⁹⁾, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ や $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ⁽⁸⁾ の反應生成物も認められているが (1) や (2) の反應に較べて、これらの生成する反應速度が小さいから、本實驗を進めるに當つてはその考慮を省略した。

尚ほ Fe-Si や Si は酸化して SiO_2 を生じ、これが反應にあづかる。

(2) Alumina 系 これには Alumina, Al_2O_3 , Fe-Al 等が屬する。 Al_2O_3 を例にとれば、次の反應が主として行はれる。

(5) H. Schrader; Stahl u. Eisen, **56** (1936), 1203.

(6) W. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem., **162** (1927), 1.

(7) H. F. Krause, W. Weyl, Z. Anorg. Allg. Chem., **163** (1927), 355.

(8) C. Kröger, E. Fingas, Z. Anorg. Allg. Chem., **213** (1933), 12.

(9) W. Jander, J. Wührer, Z. Anorg. Allg. Chem., **226** (1936), 225.

(10) E. G. Mahin, F. J. Mootz; Trans. Amer. Soc. Steel Traat., **18** (1930), 552.

*東京工業大學金屬工學科

(1) E. Houdremont u. Schrader, Arch. Eisenhüttenwes., **8** (1935), 446.

(2) E. G. Mahin, R. C. Spencer, Trans. Amer. Soc. Steel Teat., **15** (1929), 117.

(3) H. Schrader F. Brühl, Stahl u. Eisen, **60** (1940), 1051.

(4) 上田, 鐵と鋼, **28** (1942), 834; 978.

即ち Al_2O_3 は酸として炭酸鹽の鹽基に作用し、アルミン酸鹽を形成し、同時に CO_2 を放出する。この外に $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の反應生成物も認められて居るが、(11)、(3) の反應に較べてこれが生成する反應速度が小さいから、その考慮を省略した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の生成物は認められない⁽¹²⁾。Al や Fe-Al では酸化して、 Al_2O_3 を生じ、これが反應にあづかる。

(3) 磷酸鹽系 これには骨炭や各種磷酸鹽が屬する。今、骨炭灰分の主成分たる $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を例にとれば、次の反應が主として行はれるものと考えられる。

即ち $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中の磷酸基は CaO よりも鹽基性の強い炭酸鹽と置換反應を行ひ、同時に CO_2 を放出する。他の磷酸鹽も類似的反應を営む。

III. 實驗方法

實驗はすべて 0.10% C の普通炭素鋼を用ひ、試片の大きさを直径 10mm、長さ 15mm とした。滲炭剤は檜炭を粉碎し、粒子の大きさを 10~51 mesh に揃へ乾燥したものを主体とし、これに BaCO_3 又は Na_2CO_3 を選んだがこれは BaCO_3 ならば 35%、又 Na_2CO_3 ならば 5% である⁽¹⁵⁾。滲炭操作は鋼材試片を滲炭剤と共に鐵製滲炭筒に納め、 900° に 6 時間保持の後除冷したが、この滲炭條件は別に斷らない限りは常に同様に行はれた。滲炭試片の炭素濃度分布の決定は試片の表面から 0.1mm 宛切削し、その削片について燃焼分析を行ひ、且檢算試験によつて確めた。表面炭素濃度は試片表面より 0.1mm の層の炭素濃度を以つて現はす事とした。緩和剤は何れも 200 mesh 以下に碎き乾燥後使用した。實驗順序は先づ滲炭温度に於て(1)、(2)式の如き緩和剤と促進剤との反應速度を測定した。次に斯かる反應が滲炭促進作用を如何に緩和するかを見る爲 2 種の滲炭實驗を行つた。(a) は緩和剤と促進剤との反應を豫め完結させた物を木炭に添加した場合、(b) は緩和剤と促進剤とを豫め反應を行はせず木炭に添加した場合である。この實驗の目的は(a)では反應を完結せしめた物が如何なる影響を滲炭作用に及ぼすかを、(b)では實際操作の滲炭緩和作用を知るにあつた。更に緩和剤中の元素が試片表面に析着滲入して、滲炭を妨げ、緩和作用を営む

ことも考へられ、この點についても検討した。

IV. Silica 系緩和剤についての實驗結果及び考察

(1) 緩和剤と促進剤との反應速度 前記の如く促進剤と緩和剤とを含む滲炭剤を加熱使用すれば、兩劑間に(1)又は(2)式の如き反應が起る。その反應速度を知る目的でこの實驗を行つた。200 mesh 以下の硅砂と BaCO_3 又は Na_2CO_3 を種々の重量比に混合して白金坩堝に入れ 900° に加熱した。この際(1)又は(2)式の反應が営まれるから CO_2 が逸出するに従つて重量が減少する。故にこの重量減より反應の進行程度、即ち反應率を知ることが出来る。Fig. 1 は $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$ 系及び $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$ 系に関する

Fig. 1 Reaction Rate between BaCO_3 or Na_2CO_3 and SiO_2 .

結果である。ここで混合比は重量比であり、各々が(1)又は(2)式の反應を完了した場合は反應率を 100% として表はした。その結果によれば BaCO_3 及び Na_2CO_3 は各々單獨の場合、その分解が甚だ微弱であるが、これ等に對する SiO_2 の作用する反應は著しく速である。 BaCO_3 及び Na_2CO_3 の兩系に於て SiO_2 の混合比が大となるに従つて反應速度が大となり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$ 系の反應速度は

Fig. 2 Reaction Rate between BaCO_3 and Ferro-Silicon.

$\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$ 系に比較して遙かに大であることが判る。これは Na_2CO_3 の融點が低く、 900° では已に熔融してゐる爲である。

Si 或は Fe-Si を單獨に滲炭雰囲気中で加熱すれば、Si は酸化して SiO_2 となり重量が増加する。

又 Fe は Si に妨げられて滲炭されないからして、この加熱中の重量増加は Si の酸化のみによつて起ると考へてよい。Fe-Si (Si 55%) を單獨に滲炭雰囲気中で加熱した場合の酸化による重量増加を Fig. 2 に鎖線で示した。これが緩和剤として使用される場合、Si が酸化して SiO_2 となれば周囲の BaCO_3 又は Na_2CO_3 と(1)又は(2)式の如く反應して重量が減少することは當然である。従つて Fe-Si と BaCO_3 との

(11) G. Grube, G. Heintz, Z. Elektrochem., 41 (1935), 797.

(12) Brownmiller, Bogue; Bureau. Stand. J. Research., 8 (1932), 289

(13) 前川, 松村, 工業化學會誌, 46 (1943), 1075.

(14) J. A. Hedvall, Reaktionstahigkeit fester Stoffe, (1938), 58.

(15) 高村, 金屬の研究, 2 (1925), 254; 4 (1927), 195.

混合物を加熱すれば、Si の酸化及び (1) 式の反応とによる総合的重量変化は Fig. 2 の實線の如き重量減少を示す。以上の兩結果から (1) 式の反応のみによる重量減少率を求め、これを點線で示した。この場合 (1) 式の反応速度は單純な SiO_2 の場合より大である。緩和滲炭劑の炭素源として屢々用ひられるコークスの場合は、從來は炭素質の不活性に歸因するものと考へられてゐたがその他に (1)、(2) の反應が考へられる。 SiO_2 13%, Al_2O_3 3% 等から成る灰分を含むコークスを用いた場合の (1) 式の反應速度を測定した結果を Fig. 3 に示す

Fig. 3 Reaction Rate between BaCO_3 and Coke.

結果を Fig. 3 に示す Silica 系緩和劑として以上の外に粘板岩等もあるが、それ等の主成分は $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ で、これが BaCO_3 と次式の如く反應する。

(2) 緩和、促進兩劑間反應の滲炭に及ぼす影響

上記の如く緩和劑が促進劑と作用して $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 又は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を生成するが、この反應が促進劑の機能に如何なる影響を及ぼすかを知らんが爲に BaCO_3 又は Na_2CO_3 に SiO_2 を種々の割合で添加した混合物を 900° でそれぞれ 40 時間又は 2 時間加熱し、(1) 又は (2) 式の反應を完結せしめた物を添加劑とした。この加熱時間は豫備實驗によつて反應の完了に充分であることが確められてゐる。この添加劑は mol 比にして BaCO_3 又は $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2$ が 1:1 の場合は反應率 100% であつて遊離成分は皆無であるが、 SiO_2 がこの比より少い物では、反應率は 100% 以下であるから、遊離の BaCO_3 又は Na_2CO_3 が殘留してゐて、反應生成物は遊離成分と化合生成物との混合物と考へて便宜上良いであらう。斯くの如き反應を完了させた生成物を木炭に添加するのであるが、その添加量は Ba 塩の場合は、 BaCO_3 に換算して 35%、又 Na 塩の場合は、 Na_2CO_3 に換算して 5% である。さてこの添加劑と木炭との混合物を滲炭劑として 900° で 6 時間滲炭した結果、鋼材表面層の炭素濃度分布は BaCO_3 系及び Na_2CO_3 系に就いてそれぞれ Fig. 4a 及び Fig. 5a に示す如くであつた。尚比較的爲に木炭を單獨に用ひて同じ條件で滲炭した場合の結果を兩圖に附記した。この結果から見れば BaCO_3 系及び Na_2CO_3 系では SiO_2 との反應率が增加するに従つて表面炭素濃度が低下し、従つて内部の炭素、擴散量が減少することが判る。反應率 100% の BaCO_3 系に於ける炭素濃度分布は木炭のみを用いた場合に近接している。即ち、その滲炭促進能力が極めて弱化したことを示すが、これに反して Na_2CO_3 系の反應率 100% の場合は木炭のみの場合に比し尙若干の促進能力を保持してゐることを示す。何れにしても反應率の増進に伴ひ滲炭促進能力が減

少することは同様である。即ち BaCO_3 又は Na_2CO_3 が SiO_2 と作用して珪酸鹽に變化すれば、滲炭促進能力が著

Fig. 4 Carburization in BaCO_3 - SiO_2 System.

5a より導いて Fig. 6 に示した。この結果に依れば $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系では反應率 60% 近くに到るまでに滲炭促進能力が急激に低下するが、 Na_2CO_3 系ではそれに較べて割合に緩

Fig. 5 Carburization in Na_2CO_3 - SiO_2 System.

しく低下することが明らかにされた。これは大いに注目せらるべき事柄である。又、同一の温度、並に時間の下で滲炭した試料に關して炭素濃度分布を左右する因子は表面炭素濃度であるから、これを以て滲炭促進能力を表現する尺度と考へるとは合理的である。依つてこの尺度を用ひ、これと反應率との關係を Fig. 4a 及び Fig.

5a より導いて Fig. 6 に示した。この結果に依れば $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系では反應率 60% 近くに到るまでに滲炭促進能力が急激に低下するが、 Na_2CO_3 系ではそれに較べて割合に緩

慢な減衰を示してゐる。次に促進劑と緩和劑とを種々の割合で混合した物を豫め反應させることなく、木炭に添加して前と同一の條件で滲炭を行ひその結果を Fig. 4b 及び Fig. 5b に示した。この結果によれば BaCO_3 及び Na_2CO_3 の兩系に於て SiO_2 の混合比が大となるに従ひ、(1) 又は (2) 式の反應速度が大となり、その結果滲炭促進能力が勞化し、表面炭素濃度が低下することが判る。 Na_2CO_3 系は BaCO_3 系より急激な勞化を示すのは

Fig. 6 Relation between promotive Power and reacted percentage

SiO₂ よりも SiO₂ に富む Na₂O·2SiO₂ が生成する爲と考へられる。BaCO₃ 系では反應速度が小であるから、BaCO₃:SiO₂ を 1:5mol 比 1:1.5 に混合しても Fig. 4a に於ける反應率 100% の場合よりも表面炭素濃度の高いことは諸般の事實を説明してゐるわけである。依つてこの實驗に於ては促進劑と緩和劑との相互反應が進行しつつあると同時に滲炭が行はれているのである。

(3) 緩和劑中の Si の擴散が滲炭に及ぼす影響

Fe-Si 及び Si の緩和劑が滲炭雰囲気中で加熱せられる時、鋼材試片中に Si が析着滲入する事が考へられるので實驗を行つた。即ち Fe-Si (Si 65%) 又は Si を 50% と木炭 50% との混合劑中に於て 900° で 10 時間加熱した鋼材試片と未處理のそれとを同一條件で滲炭したが、Si の滲入による影響は認められず、顯微鏡組織検査に依つても Si の滲入は認められなかつた。

(2) 式の反應速度が

(1) 式のそれより大なる爲であり、Na₂CO₃:SiO₂ の重量比が 1:5 或は 1:10 の場合は mol に比して 1:3 或は 1:6 であつて、Fig. 5a に於ける反應率 100% の場合より表面炭素濃度の低下するのは Na₂O·

V. 總 括

緩和滲炭に添加される緩和劑を Silica 系、Alumina 系及び磷酸鹽の 3 種に分類し、本報に於ては、その内 Silica 系緩和劑の緩和作用につき實驗を行ひ、次の諸點を明らかにした。

(1) 促進劑 BaCO₃ 及び Na₂CO₃ と緩和劑 SiO₂ との間には、滲炭温度で次の如き相互反應が進行することを確認した。

これ等の反應速度を測定し、一般に (2) 式の反應速度は (1) 式のそれより遙かに大なるを知つた。

(2) Fe-Si 及び Si の作用に就いても實驗し、これ等はどれも Si が先づ酸化して SiO₂ となり、然る後に促進劑と反應することを確認した。尙 Fe-Si の促進劑としての反應速度は SiO₂ より大である。

(3) コークスの緩和作用は、その灰分中の SiO₂ が促進劑と反應することも要因である。

(4) 促進劑と SiO₂ との反應生成物である BaO·SiO₂ 或は Na₂O·SiO₂ は BaCO₃ 或は Na₂CO₃ に比し滲炭促進能力が極めて微弱である。

(1) 従つて BaCO₃ 或は Na₂CO₃ と Silica 系緩和劑とを添加した滲炭劑は滲炭操作中 (1) 又は (2) 式の反應が進行する故に、その滲炭能力を漸次に低下する。

(6) Silica 系緩和劑に於て滲炭温度で Si が鋼材試片中に滲入擴散して滲炭に影響を與へることはない。

— 會 告 —

分科會報告第 II 輯出來

第 1, 第 2, 第 6, 第 10 の四つの分科會の講演と自由討議とを掲載した分科會報告第 II 輯は漸く出來ました。御希望の方は下記御参照の上お申込み下さい。

★第 I 輯も多少在庫しております。併せてお申込みになればお煩致します。

分科會報告 第 II 編 B5 判 192 頁 頒發 250 圓 (〒20 圓)

第 1 分科會 (金屬物性論)

第 I 回主題 規則格子合金の磁氣特性
講演と自由討議

1. 規則格子合金の磁氣特性に關する理論的展望……………里 洋
2. 鐵、珪素を基とする三元合金の磁氣特性と原子配列の規則度……………山本達治
3. 鐵-アルミニウム合金の磁氣特性と規則格子……………増本量
4. 鐵-ニッケル系合金及び鐵-ニッケル-マンガン系合金の規則格子……………齋藤英夫
5. 規則格子生成に關する實驗的研究……………石原寅次郎
- ……………師岡保弘
- ……………茅 誠 司

第 2 分科會 (塑性變形論)

第 I 回主題 塑性變形と轉位論
講演と自由討議

1. グリブと轉位論……………橋口隆吉
2. 金屬結晶の塑性變形に於ける不連續現象……………河田和美

3. 塑性變形の熱力學的理論……………竹内 榮

鈴木秀次

第 6 分科 (冶金物理化學)

第 I 回主題 製鋼化學

講演と自由討議

1. 熔融鋼滓について……………大中都四郎
2. 製鋼反應の電氣化學的研究……………松下幸雄
3. 脱硫反應の研究……………鶴野達二

第 10 分科會 (非鐵合金材料)

講演

1. 超エダラルミンから ND が生れるまで……………西村秀雄
2. 輕合金押出材の特性について……………小久保定次郎
3. 鋅及び鋅材の研究……………石川 正
4. 輕合金鑄物について……………五十嵐 勇
5. 我が國の輕合金工業發達 30 年の回顧……………大谷文太郎