鋼の滲炭機構に関する研究(第1報)滲炭過程*

藤 英 章**

Eishō Fuji : On the Carburizing Mechanism of Steel (First Report) Carburizing Process.

Under the carburizing conditions as described below, all the phenomenon in this carburizing process were explained from the increased weight and by examining the surface and the section of the specimen with the electron diffraction method and a microscope. The specimen is the uniforming of carbon concentration between the surface layer and the middle part of the section arrives as soon as possible. The carburizing gas is composed of 65% nitrogen and 35% carbon monoxide, so that the surface reaction rate which is later than diffusion rate of carbon determines the carburizing rate. The result is as follows: until the specimen is saturated with carbon from the start of carburization, the carburizing rate decreases in inverse proportion to the increased carbon concentration. As soon as the specimen is saturated at A_{cm} line, the graphite precipitates and grows quickly on the surface of specimen. The mechanism of the graphite deposition was discussed from the graphitization theories on amorphous carbon and cast iron. In the interior of specimen, Fe_3C phase grows at the grain boundary after saturation of carbon. However, when the carburizing further proceeds, Fe_3C phase disappears gradually with the occurrence of graphitization. On the other hand, on the surface of the specimen, after saturation of carbon, carbon is deposited, and the depositing rate becomes larger in consequence of the increased surface area by the diffusion of iron in specimen to the deposited carbon.

(Received May 17, 1950)

I. 緒 言

滲炭の際に炭素が鉄鋼中へ滲入拡散する機構に関して数多くの研究がある。γ-Feの滲炭に関しては平衡論の立場から種々考察されているが、滲炭機構としては表面反応の結果、生成した炭素がγ-Fe内に溶解拡散する現象と考えられ、また純COガスによる気体滲炭の場合に炭素濃度が A_{cm} 線に達して後に Fe_3C が生成する⁽¹⁾か、否か⁽²⁾の問題が論議せられた。本実験では Fe_3C 相の生成を認め、更にこれが黒鉛化して消失する現象が新たに見出された。そこで本報ではγ-FeのCOガスによる滲炭過程を速度論的立場より追跡した。すなわち、従来鋼の滲炭現象は滲炭性ガスと鋼材表面との反応および鋼材内への炭素の溶解拡散との二つの事象から成り立つと考えられているから鋼材表面における反応速度が炭素の拡散速度よりも遅い場合は、これが滲炭速度の律速段階となる。そこで鉄の極めて薄い箔片を用いることにより、炭素がγ-Fe中に溶解拡散して試料の外層部と中央部との濃度差の均衡が可及的速に起るようにすると共に、滲炭性ガス中に N_2 ガスを混合してCOガスの分圧を低くして表面反応速度を小ならしめ、これが滲炭速度を律速するようにした。かくして滲炭速度を測定し、炭素が A_{cm} 線の濃度に達して飽和した後、電子廻折により試料表面に黒鉛の生成を認め、これよりその生成機構を考察し、更に A_{cm} 線飽和直後より試料中に生成する Fe_3C 相が漸次発達するが、やがて黒鉛化する現象を追跡してこれに従来の黒鉛化の理論を適用し、滲炭現象と黒鉛化現象とを関連させた。

II. 実験方法

試料としては大きさ40×30 mm、厚さ0.04 mmで、

Table 1 の如き組成を持つ軟鋼箔片を用い、これを980°, 1 hr, 6 mm Hgの H_2O を含む H_2 を50 cc/minの速度で流した石英管内で加熱して0.02% C以下に脱炭させてから滲炭に供した。滲炭性ガスとしては表面反応速度を小さくするために乾燥空気を灼熱木炭層に通過させて得られるCO

Table 1 Chemical Analysis of Specimen.

C (%)		Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
Before Decarburization	After Decarburization	0.09	0.25	0.022	0.025
0.12	<0.02				

と N_2 の混合ガスを用いた。空気中の O_2 は殆んど全部COになると考えて差支えない故、この混合ガスはCO35%で残りは窒素である。なお、木炭は10~20 meshの極炭を予め900°に2 hr 仮焼して含有する水分および炭化水素を揮散消失させてから用いた。実験装置はFig. 1に略示し

Fig. 1 Apparatus.

た。この乾燥木炭を石英管中に充填し、1000°の電気炉A中に入れ管の上部から乾燥空気を送入して O_2 をCOに変化させ、微量に共存する CO_2 をKOHの濃厚溶液に吸収

**東京工業大学河上研究室

*昭和24年4月本会東京大会に発表

(1) 佐藤, 山中, 鉄と鋼, 25 (1939), 658.

(2) 奥殿, 鉄と鋼, 24 (1938), 432; 25 (1939), 8.

させ、ついで CaCl_2 、固体 KOH で乾燥して CO と N_2 との混合ガスを得。これを気体滲炭炉 B の下方より送入した。B 炉は内径 35 mm の直立石英管を加熱したもので、炉内中央の温度均一部へ試料をニクロム線をもつて吊り下げ、一定時間滲炭させた後に引上げ、滲炭性ガスの気流中で常温まで冷却してから秤量した。この際試料は箔片なる故、対流と輻射との傳熱により短時間に該温度に達する。いま該試料につき傳熱の計算結果を例示すると、 920° の炉内では約 4 秒で試料は該温度に達することとなる。よつて滲炭時間が 1 分以上にわたる時は加熱冷却ともに途中の時間的影響を無視した。また試料を滲炭性ガス中で冷却する際にガス流速が小さければ、冷却過程に CO の分解が起つて酸化性雰囲気となり、試料表面を酸化させるので、この際、特にガス流速を大きくして光輝試料面を得るように操作した。

実験順序は先ず予備実験として (1) 滲炭量を重量増加より測定し、これが妥当なるを検討し、次に (2) 滲炭性ガスの流速の影響をみて滲炭条件を規定した後、滲炭速度を測定し、炭素飽和後の試料表面を電子廻折とスペクトル分析とにより検討すると共に内部組織の変化を観察した。

III. 予 備 実 験

(1) 炭素含有率の決定 本実験において滲炭した試料の炭素含有率を決定するために 920° で該滲炭性ガスの 300 cc/min の流速中で処理時間を変化させて滲炭した試料を燃焼分析によつて炭素を定量した結果と重量増加より決定した結果とを比較対照した。この結果、両者の測定値が分析の誤差範囲内で一致したので、本実験では滲炭量を重量増加より決定した。一般に固態滲炭において滲炭量と重量増加量との関係は滲炭促進剤および炭素の附着しない限りは等しいと考えられている。

(2) 滲炭量と滲炭性ガス流速との関係 滲炭性ガスの流速と滲炭量との関係を予め知る必要があるので、このガス流速を変化させて、前記試料につき 920° で 10 分間滲炭した。その結果を Fig. 2 に示す。ガス流速は流

Fig. 2 Relation between Flowing Velocity of Carburizing Gas and Carburized Amount of Iron Foil at 920° for 10 min.

量計の極差より cc/min を知り、これが反応管内を均一に流れると仮定して算出した cm/min をもつて示した。この結果によれば 10~20 cm/min の間は流速が増加すると共に滲炭量も増加するが、25 cm/min 以上になると大略一定の滲炭量を示す。10~20 cm/min の間では流速が大きくなると共に滲炭量の増加するのは試料表面における CO の分解速度を大きくし、また反應生成物の CO_2 を反應系外に離

脱するのを速かにするためと考えられる。よつて爾後本実験においては該滲炭性ガスの流速は 30 cm/min (360 cc/min) を一定として実験を行った。

IV. 実験結果及び考察

滲炭現象を表面反應と炭素の拡散とに分けて両者の相互関係をみるために均一 γ 相の鉄について実験を行った。すなわち試料を 920° 附近に保ち、これに ($\text{CO} + \text{N}_2$) ガスを 30 cm/min の速度で流して滲炭を行った。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 で先ず 920° の結果をみるに滲炭量は

Fig. 3 Carburizing Velocity of Iron Foil.

A_{cm} 線に達して炭素を飽和するまでは滲炭時間に対して拋物線的に増加するが、これを滲炭速度についてみれば炭素濃度の増加に伴つて逆に減少することがわかる。この現象に関しては後報で詳述する。いま滲炭開始後 2 分、20 分

Photo. 1 Carburized at 920° for 2 min. (Picral) ($\times 500$)

Photo. 2 Carburized at 920° for 20 min. (Picral) ($\times 500$)

後の試料断面の顕微鏡組織をみれば Photo 1, 2 の如くである。これらは箔片試料を 920° から常温のガス中へ急冷したまゝの断面の組織で、試料の外側も中央部も一様な炭素濃度分布を示している。これから表面反應によつて滲炭した炭素は表面層に停滞することなく、内部に一樣に拡散し去ることがわかり、これより測定された滲炭量より、そのときの炭素濃度を近似的に算出した。またこの実験条件では滲炭速度を律速するものは炭素の拡散ではなく、表面

反應であることが推定される。

次に試料の表面状態を観察するに、滲炭前は H_2 で脱炭したから完全な金属光沢を呈する。滲炭中も試料表面は A_{cm} 線の濃度近くに達するまでは顕微鏡的にも何等変化は認められないが、 A_{cm} 線に達すると試料表面が肉眼的にも薄く曇ってくる。ついで反應の進行と共に、これが白色、銀色、灰色と漸次に変色して遂に完全に黒色となる。これは試料が炭素で飽和された以後は表面反應によつて析出する炭素が鉄中へ溶解することが出来ないで、表面にそのまゝ堆積するためであると考えられる。いま、この A_{cm} 線に達して曇り始めた点、すなわち Fig. 3 の a 点およびそれより 10 分を経て銀色を呈したり点における試料表面の構造をそれぞれ電子廻折の反射法によつて検討した。その結果を Table 2 に示す。これによれば両者とも完全な黒鉛の結晶粒子で覆われていることを示す^{*1}。

Table 2 Result of Electron Diffraction on Carburized Surface which is Saturated with Carbon.

(1) On the Surface Structure of Sample (a)

Line	Intensity	$d(\text{\AA})$	Indices	Material
1	s	3.50	(002)	Graphite
2	m	2.72	*2	
3	m	2.05	(100)	Graphite
Doublet*		Mean	(101)	
4	m	1.44	*2	
5	m	1.21	(110)	Graphite
6	m	1.14	(112)	〃

(2) On the Surface Structure of Sample (b).

Line	Intensity	$d(\text{\AA})$	Indices	Material
1	V. S	3.43	(002)	Graphite
2	S	2.11	(100)	〃
3	S	2.02	(101)	〃
4	S	1.24	(110)	〃
5	S	1.17	(112)	〃
6	W	0.99	(106)	〃

また(b)試料の廻折像には多数の Spots が現われて黒鉛粒子が粗大であることを示すが、(a) 試料については Spot

*1 この廻折像は 2 本だけで、それが何であるかは明瞭でないが、Fe, Fe_3C , FeO または Fe_3O_4 はかかる線を示さない。

*2 (100), (101) は多少 diffuse して完全に分離できない。

*3 現今、無定形炭素も黒鉛も同じように炭素は 6 原子環よりなる網平面で規則正しく配列され、かつ各網平面は c 軸方向で互に平行に等しい距離をもつて層状に積み重なっていると考えられている。そのために両者とも (002) に強い干渉を生ずる。然し無定形炭素においては、この網平面が単に上下に層状をなす関係以外は何等規則性がないのに反し、黒鉛においては a 軸、b 軸の方向が平行をなしており、このために (101), (112) などの干渉が現われる⁽²⁾。

(3) 赤松, 化学の領域, 1 (1947), 1.

が認められず、黒鉛粒子は(b)に比し小さいことがわかる。

次にこの黒鉛の生成機構を考察する。一般に炭素化合物の熱分解によつて生ずる炭素は無定形炭素であり⁽⁴⁾、これらを加熱して完全に黒鉛化させるためには、少くとも 2500° 以上に加熱しなければならない⁽⁵⁾。これは炭素の網平面を移動させて規則配列を行わせるのに極めて大きな活性化エネルギーを必要とするためといわれており、かゝる高温加熱による黒鉛化は熱的再結晶の現象と解される。これに反して金属炭化物が分解する際に生起する黒鉛化は全く機構を異にする。Wesselowski, etc⁽⁶⁾ は鉄片を木炭に埋めて加熱すれば鉄は炭素で飽和されるが、更に温度を上昇すれば溶媒としての鉄は蒸発し、溶質としての炭素が過飽和となつて析出して黒鉛の単結晶が形成され、この現象は溶液を濃縮して過飽和状態より結晶が生成する現象に適合すると述べている。そこでこのような滲炭温度では鉄の蒸発速度は極めて微少であるから、他の如何なる機構で過飽和になるかをば、著者は本実験の結果から次のように考察した。いま炭素濃度が A_{cm} 線に達した後、30 分、40 分および 60 分後の試料断面の顕微鏡組織を示せば Photo. 3, 4, 5 の如くである。Photo. 3, 4 においては炭素が飽和した後、

Photo. 3 Carburized at 920° for 55 min. (Picral) ($\times 500$)

Photo. 4 Carburized at 920° for 420 min. (Picral) ($\times 500$)

Fe_3C が結晶粒界に生成し、これが滲炭時間の経過と共に発達し凝集して大きな球状炭化物となることがわかる。この際、表面に析出した黒鉛をエメリー紙で落し、表面を清浄にした後、燃焼分析により炭素含有率を測定した結果を Fig. 3 に Cd 線をもつて示した。この結果から A_{cm} 線に達した後も、試料内部の炭素含有率は増加して鑄鉄組成の範囲にまで達することがわかる。更に滲炭を続行してゆくうちに Fe_3C 相の黒鉛化が観察される。Photo. 5 は黒鉛化が殆んど完了しているのを示す。いま、この現象を Fe-C 系復平衡状態図について考えれば、滲炭による炭素濃度は準安定系の A_{cm} 線で飽和し、それ以上では Fe_3C 生成が初まるが、一方においてこの系は安定系に遷移し黒鉛化が

(4) U. Hofmann, Ber. 61, 1180.

(5) A. Ragoss, U. Hofmann, R. Holst, Kolloid-Z., 105 (1943), 118.

(6) W. S. Wesselowski, W. N. Pertzow, Z. Anorg. Chem., 216 (1934), 228.

進行するから炭素濃度は A_{cm} 線に従うようになる。このために両溶解度線の差だけ過飽和の状態となる。これが上述の過飽和の原因であり、かくして炭素の溶解度変化から析出する炭素は、 Fe_3C の直接分解より生成する場合と同じく、黒鉛の結晶配列をとりうると考えられる^{*4}。

Photo. 5 Carburized at 920° for 700 min.
(No Etch.) (×500)

さて次に表面における黒鉛生成の機構について論ずる。まず試料内部と関連しては、表面層の炭素濃度が A_{cm} 線に達して後は表面に生成した Fe_3C は直ちに分解して前述のように黒鉛の cluster をつくる。この黒鉛の周囲の γ -Fe の炭素濃度は A_{cm} 線となり、試料内部では Fe_3C 相が発達し、この Fe_3C 相の周囲の γ -Fe の炭素濃度は A_{cm} 線となり、この濃度を持続する限り、黒鉛の周囲に過飽和状態となつて炭素を析出し、この黒鉛の cluster を成長させる。一般にこれらの黒鉛は結晶粒界に発生すると考えられるが、著者はまた固態滲炭において鉄表面上に黒鉛析出の初期に主として結晶粒界を中心として、これに沿つて黒鉛が発達する現象を認めた。ついで試料表面に黒鉛が生成した後を表面反応と関連して検討する。石川氏⁽⁹⁾は 1000～1850° で無定形炭素中で黒鉛核が存在すれば、金属炭化物の生成がなくても黒鉛化が速かに起ると報告している故、本実験のように飽和後鉄表面上に生成した溶解不能の炭素原子は速かに表面あるいは粒界拡散を行いながら、黒鉛の cluster に凝集されて、これを成長させると考えられる。かくして試料表面に漸次黒鉛が堆積されるのであるが、Fig. 3 において炭素が A_{cm} 線に達して飽和した後の重量増加速度は滲炭時間の経過と共に増加する傾向を示している。すなわち炭素が飽和するまでは、析出した炭素は試料中に溶解するので拋物線的に重量が増加するが、飽和後は内部の Fe_3C 相の形成、その黒鉛化ならびに表面の黒鉛堆

積によるもので、全く異つた現象が著起しているから、炭素飽和後の重量増加速度は異なる傾向を示すのである。なお炭素の飽和点から 60 分経過後の表面析出炭素をスペクトル分析によつて検討した結果、黒鉛中に鉄が顕著に存在することを認めた。土屋氏⁽¹⁰⁾も α -Fe 上に析出した黒鉛中に鉄が混入し、その中に炭化鉄の存在を確認している。これらの結果から試料表面上の鉄は、そこに堆積した黒鉛中を拡散しつゝ、CO ガスと反応して Fe_3C を生成し、更にこれを消失して黒鉛を析出する過程をくり返す結果、試料の反応表面積が増大して、表面反応は盛んになり重量増加速度が大となると考えられる。

以上は 920° における滲炭過程ならびにその考察であるが、次に滲炭温度を変えた場合について述べる。Fig. 3 に 930° 及び 880° の場合を併記した。930° の場合は 920° の場合に比べて表面反応、炭素の拡散、黒鉛化の速度の何れもが向上することがわかる。935° 以上では本実験の結果は Fe_3C の生成も表面の炭素析出も認められなかつた。これは CO の分解速度が反応温度の上昇に伴つて大となるために試料に到達する以前に CO_2 が生成され、かつ $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の平衡における CO_2 の分圧は温度が高くなるほど小さくなつて、僅かに CO_2 が混在しても A_{cm} 線以上の滲炭が起らなくなると考えた。次に 880° の場合は試料内部が全部、炭素で飽和される以前に黒鉛を試料表面に析出するために、 A_{cm} 線に明瞭な析点が現れない。これは温度低下のために、表面反応によつて生成した炭素の溶解拡散の速度が小となつて、試料内部が炭素で飽和されない以前に表面では炭素が堆積する結果と考えられる。また炭素飽和後、形成した Fe_3C 相の黒鉛化速度は 920° の場合に比べて小さいことが観察されるに反し、炭素堆積による重量増加速度の大きくなるのは、滲炭性ガス中の CO % と該温度における平衡値の CO % との差が温度が低くなるほど、大きくなるためである。

V. 総 括

鉄箔片を試料とし表面反応を制御することによつて、表面反応速度が滲炭の律速段階となる条件下で滲炭の全過程を追跡考察して次の諸点を明らかにした。

(1) 滲炭が開始されてから試料が炭素で飽和されるまでは、その表面に炭素が堆積することではなく、滲炭速度は炭素濃度の増加に伴つて逆に減少する。(2) 滲炭が更に進行して炭素濃度が A_{cm} 線に達して飽和されると、直ちに試料表面に黒鉛が生成され、かつ速かにこれが成長する。(3) 無定形炭素の黒鉛化と鑄鉄の黒鉛化とは理論的に連関性の存在することを認め、これらより試料表面の黒鉛の生成機構を論じた。(4) 試料内の炭素濃度が A_{cm} 線に達して炭素飽和後は、結晶粒界に Fe_3C 相が発達し、漸次凝集して球状炭化物を生成するが、更に滲炭を続行すると、この炭化物も黒鉛化して消失する。(5) 試料表面に堆積する炭素の重量増加速度は、この炭素中に試料より鉄が拡散してくるために増大する。

終りこの研究において電子廻折に関する部分は東京大学理学部赤松秀雄教授の御教示に負う所が大きく、こゝに深甚の謝意を表す。なお終始激励と御指導を賜つた河上益夫教授に感謝する。

*4 赤松氏等⁽⁷⁾は CO 気流中で A_1 点以下の α -Fe の表面に黒鉛が析出する場合も中間相として Fe_3C が生成されて後に黒鉛の生成を認められているが、この黒鉛の析出の際にも、鑄鉄の第 2 段黒鉛化における Fe_3C 、黒鉛に対する炭素の溶解度曲線 PQ, P'Q' 間の遷移より同様に説明し得ると考えられる。

(7) H. Akamatsu, K. Sato, J. Bull. Chem. Soc., 22 (1943), No. 3, 127.

(8) 藤, 昭和 24 年 4 月本会東京大会に一部発表

(9) 石川, 電評, 19 (1931), 498, 824, 888,

(10) 土屋, 理研彙報, 8 (1929), 206, 10 (1931), 556.