鋼の脱炭と腐蝕に及ぼす鹽浴組成の影響及びこれの防止方法*

川口寅之輔**

Toranosuke Kawaguchi : Effects of the Salt Compositions on the Decarburization and Corrosion of Steels, and the Best Method in Preventing these Defects.

When the high carbon steels are heated in the salt, steels are inevitably decarburized and corroded. These defects depend on the composition of the salt, so the author has studied the adding effects of CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2CO_3 , NaCl , NaOH , and Na_2SO_4 to the BaCl_2 , and the mixed salt of BaCl_2 and NaCl (1:'), and obtained the following results :

(1) CaCl_2 , if it is added below 10%, has a good effect of decreasing both decarburization and corrosion of steels. But it will be difficult to use the salt mixed with CaCl_2 repeatedly after a interval, for CaCl_2 is apt to absorb much humidity.

(2) It is emphasized that 4% borax added to BaCl_2 salt and only 2% borax added to the mixed salt of BaCl_2 and NaCl , are very effective in preventing both decarburization and corrosion of steels, but the adding amounts must be exactly kept lower than the above values.

(3) If the carbonate is added to the salt, the corrosion is very accelerated, but the decarburization is not so much evident.

(4) The chemically pure NaCl does not give any effects on both decarburization and corrosion. Steels are very much corroded in the salt containing a small amount of sulphate such as a raw salt, but both decarburization and corrosion do happen, when Na_2SO_4 is intentionally mixed to the salt.

As a reasonable method in preventing the decarburization and corrosion of steels dipped in the salt, the adding methods of charcoal powder, or metallic deoxidizers, such as Al , Mg , Mn and Fe-Si are popularly recommended. Here, the author has originally made it clear that the adding method of diatomaceous earth powder to the salt is the best in preventing both decarburization and corrosion of steels.

(Received August 19, 1950)

I. 緒 言

鋼材の熱処理に鹽浴剤を用いると、種々の點で便宜であり、廣く鋼の熱處理に應用されているのであるが、鹽浴熱處理による時にも鋼の腐蝕と脱炭は避け難い。特にこの二つの作用に及ぼすものとして鹽浴に對する不純物の影響としては、小川博士⁽¹⁾の研究があるが、ここでは鹽浴組成によつて鋼材の脱炭と腐蝕減量が如何に抑制され或いは如何に促進されるかという點について検討を行い、最後にこれ等缺陷の防止方法について探求した。

II. 實驗試料と實驗方法

腐蝕減量と脱炭の程度を見るために鹽浴中に浸漬させる試験片としては、特に脱炭し易い鋼として $\text{C} 0.95\%$ を含む工具用高炭素鋼を使用した。而して試験片の寸法としては、 $10\phi \times 12\text{mm}$ の圓筒ころ状のものを、何れも $13\text{mm}\phi$ の焼鈍丸棒材から旋盤で切出して採取した。

鹽浴加熱用容器としては、クロメル合金 ($\text{Ni} 90\%$, $\text{Cr} 10\%$) から削り出した坩堝 (内徑 55mm , 外徑 70mm , 高さ 150mm) を用い、これをニクロム抵抗線爐で加熱した。そしてこの中に鹽浴剤として豫め乳鉢で混合したもの 60g を入れて熔融した。又温度測定用としてのアルメル・クロメル熱電對も坩堝と同様なクロメル合金製の保護管中に絶縁して挿入し、鹽浴中に浸漬した。

實驗に使用した鹽類は何れも工業用のものを使用し、實際の場合と比較出来るようにした。しかし NaCl のように工業用と純鹽とでは大きな差のあるものは、この兩者の場合について實驗を行い、鹽中不純物の影響についても検討した。

實驗方法としては、特に次の二つの目的にしたがつて、それぞれの場合について實驗を行つた。即ち、

(1) 高速度鋼の熱處理用鹽浴剤を對象とし、主として

BaCl_2 に CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax), Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 及び NaCl 等を添加したものについて實驗を行つた。從つて實驗温度としては高速度鋼の焼入温度たる 1300° を採用したかつたのであるが、發熱體の關係で 1000° で實驗した。

(2) 普通の炭素工具鋼又は低合金工具用鋼の熱處理を目的とし、廣く一般に使用されている鹽浴組成として BaCl_2 と NaCl を $1:1$ (重量比) に混合したものを選択し、これに前同様な各種の鹽類を添加した。但しこの場合等量に混ざる NaCl は鹽浴用として實際に使用されている市販の原鹽を用い、この際の實驗温度として 900° を採用した。

(1), (2) 何れの場合にも鹽浴が同温度に到達してから直ちにニクロム線でむすんだ試片を鹽浴中に浸漬し、該温度にそれぞれ 3hr 浸漬後、 730° に保持されたニクロム線環狀爐に移し、そこに 1hr 保持して爐冷後、顯微鏡によつて脱炭深さ (mm)、化學天秤によつて腐蝕減量を測定した。

III. 實驗結果

實驗結果は Fig. 1~6 にみるものであり、これ等に示

Fig. 1 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 1000° , and Mixed Salt ($\text{BaCl}_2:\text{NaCl}=1:1$) at 900° , Added with CaCl_2 .

** 明治大學工學部

* 1946年4月本會東京大會に發表

(1) 小川, 本誌, 8 (1944), 628.

された鹽浴剤の添加 % は總て重量 % を示している。又これ等の圖における實線は BaCl_2 單獨鹽、點線は BaCl_2 と NaCl の等量混合鹽に各種の鹽を添加した時の結果であり、白丸は脱炭深さ、×印は腐蝕量を示している。

Fig. 2 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 1000° , and Mixed Salt ($\text{BaCl}_2 : \text{NaCl} = 1:1$) at 900° , Added with Borax.

Fig. 3 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 1000° , and Mixed Salt ($\text{BaCl}_2 : \text{NaCl} = 1:1$) at 900° , Added with Na_2CO_3 .

Fig. 4 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 at 1000° , and Mixed Salt ($\text{BaCl}_2 : \text{NaCl} = 1:1$) at 900° Added with NaOH .

CaCl_2 (Fig. 1) — BaCl_2 單獨又は BaCl_2 と NaCl との混合鹽浴の何れの場合にも、 CaCl_2 10% 程度入ると鋼の脱炭と

Fig. 5 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 1000° , and Mixed Salt ($\text{BaCl}_2 : \text{NaCl} = 1:1$) at 900° , Added with Na_2SO_4 .

Fig. 6 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 100° , Added with Raw Salt or Chemically Pure NaCl .

腐蝕は減少して来る。然し BaCl_2 のみで 1000° の場合には、この限界をこえると急激に脱炭と腐蝕が増加する。 CaCl_2 は他の鹽浴に混用すると浴の流動性を頗る良好ならしめるために屢々採用されることもあるが、吸湿性が大であるため鹽浴罐の使用を休止して空氣中に放置する時には、その鹽浴剤は著しく吸湿するという⁽¹⁾。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) (Fig. 2) — 硼砂は BaCl_2 のみの場合には約 4%、又 BaCl_2 と NaCl との混合鹽浴の場合には約 2% の添加量で十分に脱炭防止の目的を達することが出来る。これ以上の添加は腐蝕を著しく増すので却つて有害である。

Na_2CO_3 (Fig. 3) — 炭酸鹽が鹽浴に入ると、脱炭量には殆ど變化を與えないが、腐蝕を増加させる傾向がある。特に BaCl_2 と NaCl の等量混合鹽の場合には炭酸鹽

添加による腐蝕増加が著しい。

NaOH (Fig. 4) ——遊離アルカリがあると、 BaCl_2 鹽浴では著しい脱炭と腐蝕を惹起するが、 BaCl_2 と NaCl の混合鹽浴では脱炭よりは寧ろ腐蝕量の増加が著しい。小川博士⁽¹⁾によれば、NaOH が不純物として鹽浴に含有せられる時には浸漬鋼材は著しく酸化皮膜を生ずるが、點蝕は受けないと云う。

Na_2SO_4 (Fig. 5) —— Na_2SO_4 は豫め加熱して水分を除去した無水鹽を用いたのであるが、 BaCl_2 單獨及び BaCl_2 と NaCl の混合鹽浴の何れの場合にもその添加量に従つて脱炭と腐蝕を増加している。特にこの傾向は BaCl_2 單獨の場合に著しい。これは明らかに硫酸鹽の影響である。

NaCl (Fig. 6) ——この圖中實線は BaCl_2 鹽に市販の工業用原鹽、點線は同じく BaCl_2 鹽に化學用純な NaCl を添加し 1000°, 3 hr 保持した場合の結果を示している。原鹽を添加した場合には脱炭は減少しているが、腐蝕量が著しく大である。これに反し純 NaCl であれば、脱炭、腐蝕何れも全く影響を受けない。この原鹽を分析してみたところ SO_4 として約3%があつたのであるが、従来の工業鹽の分析結果⁽²⁾と比較すると少しく高いようである。即ち内地並等鹽であると、NaCl中の硫酸鹽不純分としては CaSO_4 1.42%, MgSO_4 1.68% 程度である。この點からみても NaCl 添加はそれ自身よりもその持つている不純物の影響が重大である。

IV. 鋼材の脱炭防止対策

以上のべたように鋼材を鹽浴で熱處理する時には、必ず鋼の脱炭と腐蝕が起る。従来この脱炭を防止するためには鹽浴に硼砂を添加するのが普通とされているが、前實驗で知られるように硼砂添加の際にはこれを適當に行わないと著しく鋼の腐蝕を惹起する。従つて硼砂に代るべき脱炭防止法の研究は熱處理上極めて肝要であり、これについては河上、小川兩博士⁽³⁾の研究がある。即ち Al-Mg 合金、珪素鐵、金屬 Al 又は Mg 等の少量を鹽浴に入れて十分に脱酸させることが推賞されている。然しこの方法を特に現場の大きな爐に適用するについては次のような問題がある。

(1) 以上のような金屬類を添加すると、これ等は強力な脱炭劑であるので、一時的激しい發熱反應を伴い連續作業中温度を目測する工員の眼に狂いが生じ易い。(2) 添加直後直ちに熱處理を行うと、脱酸生成物のため焼入れ品の表面に孔蝕が生じ易い。(3) 珪素鐵を使用した場合には脱酸生成物が爐底に沈積し、これの除去は著しく困難で、爐の使用壽命を短縮する。

これ等の困難がなく而も安價で入手容易なものとしては木炭粉の使用が従来とも行われているが、工具鋼の熱處理の次に同一鹽浴で低炭素鋼を熱處理するような場合に逆

に滲炭されるというおそれがあるので、一般に廣くすすめることは出来ない。よつて著者は理想的な脱炭防止劑として珪藻土の使用を提案した⁽⁴⁾。

Fig. 7 及び 8 は BaCl_2 鹽浴 (1000°) と BaCl_2 と NaCl の等量混合鹽浴 (900°) にそれぞれ木炭粉又は珪藻土を添

Fig. 7 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 1000°, Added with Charcoal.

Fig. 8 Decarburization and Corrosion for 3 hrs in BaCl_2 Salt at 1000°, Added with Diatomaceous Earth.

加し、該温度に 3 hr 保持した場合の結果を示している。木炭粉の場合には、その 1% 添加で脱炭と腐蝕は急激に減少し、3% 添加で脱炭は皆無となつている。Fig. 8 で用いた珪藻土は本邦石川縣和倉産のもので極めて微細な粉末状となつている。 BaCl_2 單獨鹽では珪藻土 8%, BaCl_2 と NaCl の混合鹽では 4% で脱炭は皆無となり、しかもこの際の腐蝕量は木炭粉添加の場合より少ない。

Fig. 9 は BaCl_2 鹽浴に對する各種脱炭防止法の比較を示した結果であり、これ等の脱炭防止劑を入れない場合には 1000°, 3 hr で約 0.95 mm の脱炭深さを示した工具鋼も、各單獨に Si 3%, Al 3%, Mn 3%, 硼砂 5% 及び珪藻土 7% の添加によつて脱炭は皆無である。又腐蝕減量もこれ等の脱炭防止劑を入れた場合には、入れない場合の 1/3~1/4 を示している。但し 硼砂のみは例外であつて、前實驗で知られるように著しい腐蝕量を示している。又珪藻土添加は鹽浴の保温上も極めて効果的である。

(2) 吉村、專賣局中央研究所分析結果。(1941)。

(3) 河上、最新金屬學大系, 6 (1940), 243 (誠文堂); 小川、本誌, 9 (1945), No. 9, p. 3; 5。

(4) この方法は鋼塊の注湯直後鋼塊頂部に珪藻土を投入し、脱酸と保温をかね Sound ingot を作るという英國特許からヒントを得たものである。

Fig. 9 Effects of the Various Substances in Preventing the Decarburization and Corrosion.

Fig. 10 は以上の実験後の試片寫眞をとつたもので、Al 又は Si を使用した場合には表面に著しい孔蝕が生じてい

るのがみられる。これに反し Mn、木炭及び珪藻土を使用した場合には、浸漬後の試片表面は極めて平滑であつて何

Fig. 10 Samples of the Pitting Corrosion Caused by the Adding Al and Si to the BaCl₂ Salt.

等の缺陷も認められない。若し珪藻土の入手が困難である場合には、市販のインライト練瓦を微細に碎いて使用してもその効果は同一である。珪藻土添加の方法は特に連續作業を行う熱處理工場においてその効果を發揮することが出来る。