緩和滲炭に關する基礎的研究 (第 4 報)*

藤 英 章**

Eisho Fuji: Fundamental Study on the Mild Carburization (4th Report).

In previous paper, I have reported the mild carburization by suppressors was not different from that by a mild promoter. Though the annealing treatment of super-carburized layer at high temperature or in vacuum is considered as another mild carburizing method besides the above-mentioned method, various defects in it may be conceived. As it is considered that the best method of mild carburization is to use the adequate mild promoters in each carburizing condition, I tried to establish in this study the suitability of various promoters for the mild carburization. First, the fundamental tendency of surface carbon content of plain carbon steel was studied by changing the carburizing temperature, and time was measured in the case of 35% BaCO_3 and 5% Na_2CO_3 , respectively as promoter. It was found that Na_2CO_3 -CaO system as promoter was excellent for the mild carburization. Finally, the characteristics of various promoters for chrome-steel were clarified from the results of the carburization by using the eleven sorts of carburizers in the temperature range of $920\sim 980^\circ$ and the time range of 5~10 hrs.

(Received May 23, 1951)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において緩和劑添加による緩和滲炭法を論じたが、その結果滲炭の初期から緩作用滲炭劑を用いる場合と殆んど差異のないことが明らかにされた。従来、緩和滲炭法としては、以上の他に過剰滲炭層を高温焼鈍⁽²⁾⁽³⁾または真空焼鈍⁽⁴⁾によつて内部へ擴散消失させるものなどがあるが、これらの方法では結晶粒の粗大化、滲炭層の脱炭、加熱による變形または過剰滲炭層の變態歪などを生ずる缺點が指摘されている。かかる缺點を避けるには緩作用滲炭劑を用いるのが最も適當であると考えられるので、この目的に對する各種促進劑の適用性を検討した。この際に問題となる表面炭素濃度の基礎的傾向を知るために、まず普通炭素鋼について BaCO_3 または Na_2CO_3 を促進劑とした場合に滲炭温度および時間によつて表面炭素濃度が如何に變化するかを追究すると共に、更に考察を進めて緩和作用促進劑としての Na_2CO_3 -CaO 系について述べた。ついでこれらの結果より緩和滲炭が最も要望される含クロム肌焼鋼の場合について各種促進劑を用いて滲炭し、その滲炭組織、表面炭素濃度および表面硬度を測定して緩作用滲炭劑における各種促進劑の適用性を明示した。

II. 緩作用滲炭劑としての

 Na_2CO_3 , BaCO_3 の特性

緩和滲炭の要件は表面炭素濃度を共析晶組成を越えないようにすることである。前報⁽¹⁾のごとく緩和劑を添加使用する緩和滲炭法では滲炭の初期以外は緩作用滲炭劑と

じく表面炭素濃度を制御してこの要件を満足させる。元來、緩作用滲炭劑を用いる場合に必要な滲炭能力は鋼材の種類、温度、時間ならびに使用目的によつて異なるが、一定の滲炭条件の下では表面炭素濃度は炭素の内部への擴散速度と促進劑の促進能力とに支配される。この見地からして、まず普通に用いられる BaCO_3 および Na_2CO_3 の促進能力が各種条件下で表面炭素濃度におよぼす影響を吟味した。すなわち滲炭劑としては木炭（櫛炭を粉碎して 10~50 mesh に揃え 900° , 2hr 假焼したもの）のみ、これに BaCO_3 を 35% または Na_2CO_3 を 5% 添加したものの 3 種類を用い、滲炭温度および時間を變化させて得られる表面炭素濃度を測定した。試料はまず前報と同様の 0.10% C 鋼を用い、温度を 900° , 950° および 1000° に替えて 6hr 滲炭處理後、試料の表面濃度を求めた。その結果は Fig. 1 のごとくである。この表面濃度は前報と同様に滲炭試料の表面から 0.1 mm だけ切削し、

Fig. 1 Relation between Surface Carbon Content and Carburizing Temperature for 6hrs.

燃焼分析によつて決定した。この結果によれば、木炭に BaCO_3 を 35% 添加した場合は滲炭温度の上昇と共に表面濃度も増大するが、 Na_2CO_3 を 5% 添加した場合は反対に低下する傾向を示す。

一般に滲炭温度が上昇すれば、表面反應速度が大となるから、表面濃度も高くなる傾向を示し、その一面炭素の擴散速度が速くなるから、この濃度が減少する傾向も増大する。 BaCO_3 の場合は温度の上昇に伴い擴散よりも表面反應が著しくなつて表面濃度が増加する。 Na_2CO_3

** 東京工業大學河上研究室

* 1947 年 10 月本會京都大會に一部發表

(1) 河上、藤、本誌、13 (1949), No. 5, 6, No. 11, 25, 29

(2) E. Houdremont, Sonderstahlkunde, (1935), 76, Berlin

(3) H. Diergarten, Stahl u. Eisen, 60 (1940), 1027.

(4) 上田、鐵と鋼、28 (1942), 834; 978.

の促進能力の劣化は著者⁽⁵⁾が報告したように主として Na_2CO_3 の揮散損失によるが、なお Na_2CO_3 と木炭灰分との反応も影響する。そのために温度の上昇と共に急激に減衰する。しかもこの場合は滲炭の初期に表面濃度が高いが、漸次低下することになるわけで前報⁽¹⁾の緩和剤を添加する場合と同じ要件に陥ることになる。しかし、滲炭温度を 1000° 近くに上昇させるときは結晶粒の粗大化などの不利を伴うが、緩和滲炭の見地からすれば Na_2CO_3 の場合は滲炭温度を上昇することは有利となる。また BaCO_3 の場合は温度の上昇は表面炭素濃度を大にするから不利となる。

次に滲炭時間の影響を見た。滲炭温度を 900° に保ち、滲炭時間を 1~12 hr に變化させて、前と同様の滲炭剤および鋼材を用いて滲炭を行い、その表面炭素濃度を測定した。その結果を示せば Fig. 2 のごとくである。これによれば、表面炭素濃度は BaCO_3 および Na_2CO_3 の場合、共

Fig. 2 Relation between Surface Carbon Content and Carburizing Time at 900° .

に最初の 2 hr 以内に急激に、その後は緩慢に上昇を続ける。したがって滲炭時間が長くなることは表面炭素濃度の増大には著しく影響せず、滲炭層の深さに直接影響すると考えてよい。

また従来緩作用滲炭剤として使い古しの滲炭剤、またはこれと新滲炭剤の混合物を用いることが行われておる⁽⁶⁾。 BaCO_3 系の促進能力は初期の劣化後は一定の促進能力を持続することを既に報告した⁽⁶⁾が、かかる特色を生かせば緩和滲炭に有効なことは首肯しうる處である*。

III. Na_2CO_3 -CaO 系の滲炭促進剤

Na_2CO_3 は強力な促進剤であるが、強力過ぎて過剰滲炭組織を生じ易いことと蒸発により促進能力の寿命が短いことが缺點である⁽⁵⁾。處で既に報告したように⁽⁵⁾、 Na_2CO_3 と BaCO_3 とを併用するとき、その促進能力の寿命が延びる。これは兩者間の共融により Na_2CO_3 の揮散損失

が抑制される結果と考えられた。そこで Na_2CO_3 の促進能力をこれ以上大きくせず、寿命は延長することができれば、一層好都合な緩作用滲炭剤が得られる。このために諸種の添加物を検討したが、 CaCO_3 がこの目的に最も良く適合することを見出した。すなわち、 CaCO_3 は促進能力が殆んどないものである⁽⁷⁾。モル比で Na_2CO_3 1 に對し 1/2, 1, 2 および 4 の割合の CaO を混合し、 900° に 1 hr 加熱したものを促進剤として木炭に添加した。その添加量は Na_2CO_3 のみについて木炭に對し 5% または 3% の割合とした。この滲炭剤を用い、前と同様に 0.10% C 鋼について 900° , 6 hr の滲炭を行い、その試料につき全滲炭層、共析層および過共析層の長さを測定した。これらの結果を示すと Fig. 3 のごとくである。この結果によれば Na_2

Fig. 3 Energizing Power of Na_2CO_3 - CaO at 900° . T. D.: Total depth, E. D.: Eutectoid depth, H. E. D.: Hyper-eutectoid depth.

CO_3 : CaO が 1:1 のものの促進能力が最も微弱で、 CaO の添加比がこれより増せば、それに應じて促進能力も増大する。1:1 の極小は Na_2CO_3 と CaO 間の化合物の生成によるのではないかと考える。また添加比が増すと促進能力も増すのは促進剤の表面積の増大に起因すると考える。次にこの 1:1 の促進剤の劣化速度を Na_2CO_3 の單獨の場合と比較するために 0.10% C 鋼について 900° , 5 hr の滲炭操作を同一滲炭剤を用い、數回繰返し、その表面炭素濃度を測定した。その結果を Fig. 4 に示した。これによると

Fig. 4 Decreasing Rate of Energizing Power of Various Carburizers.

豫期のごとく CaO を添加した促進剤は Na_2CO_3 單獨の場合よりも寿命が長いことが判る。以上の實驗結果から

(7) M. Sutton, R. A. Ragatz, Trans. Amer. Sec. Metals, 29 (1941), 169.

(5) 藤, 本誌 13 (1949), No. 9, 23.

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

〔註〕三島, 三橋, 鐵と鋼 37 (1951) No. 3, 8 によれば 1 回のみ使用済滲炭剤は緩和作用に効果なしとあるが、こゝでは既報のごとく⁽⁶⁾ 促進能力の劣化した使用済滲炭剤に關して言う。

Na_2CO_3 と CaO の等モル比の混合物は緩作用滲炭剤として優良と考えられる。

IV. 含クロム肌焼鋼に対する 各種促進剤の性能

前記のごとき緩和滲炭剤を含クロム肌焼鋼に應用して見た。この鋼は表面炭素濃度を高くする性質が著しく、また表層部に球状炭化物を生成し易い⁽⁸⁾。この原因について著者は既に報告した⁽⁹⁾。そこで試料としてクロム含量の高い第5種を採用したが、その組成は Table 1 のごとくであり、その大きさは $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}$ である。また添加した促進剤の割合は Table 2 に示した。これらは各種促進剤の

Table 1 Chemical Composition of Chrome-steel.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.18	0.21	0.70	0.035	0.033	1.11	0.22

Fig. 5 Carburized Case Depth in Chrome-steel by Various Carburizers.

Photo. 1 Spheroidal Carbide
Carburizer A, 950° 5 hr.

Photo. 2 Hyper-eutectoid
Structure, Carburizer
G, 950° 5 hr.

Photo. 3 Eutectoid Structure
Carburized, 950° 5 hr.

特性に応じて添加量を増減して妥當な促進能力を得るためのものである。滲炭温度は 920° 、 950° および 980° と

(8) E. Houdremont, A. Schröder, Arch. Eisenhüttenwes., 8 (1935), 445.

(9) 藤, “鋼の滲炭機構に関する研究 (第2報) 滲炭現象の解析” 本誌, 投稿済

Table 2 Chemical Composition of Carburizer.

Mark of Carburizer	Composition of Energizer Added To Charcoal			
	BaCO_3	Na_2CO_3	CaO	Mol Ratio
A	35%	5%	—	4:1
B	30%	—	—	—
C	15%	—	—	—
D	8%	—	—	—
E	—	5%	—	—
F	—	5%	2.6%	1:1
G	—	5%	6.6%	1:2.5
H	—	10%	—	—
I	—	10%	5.3%	1:1
J	—	10%	13.2%	1:2.5
K	Charcoal Alone			

し、それぞれの温度で 5 hr および 10 hr 滲炭處理を行つた後、その試料断面を檢鏡し、球状炭化物生成範圍、過共析、共析および亞共析範圍の各部の厚さを測定した。これらの結果を示せば Fig. 5 のごとくであり、同一滲炭條件

における各種滲炭剤の促進能力の差異が知られ、いま各範圍の組織の代表例として球状炭化物、過共析および共析組織を示せば、それぞれ Photo. 1, 2 および 3 のごとくである。また檢鏡後、各試料について表面より 0.2 mm 切削して、その削片につき炭素を定量し、これを表面炭素濃度として Fig. 6 に示した。Fig. 5 において各層の深さは表面反應速度と炭素の擴散速度との相互關係を示すものであり、前者は各滲炭剤の促進能力の大小により、またこの促進能力は滲炭温度により變化し、滲炭時間の経過に伴い減衰する。一方後者は滲炭温度の高低による炭素の擴散恒數の増減と

炭素の濃度勾配とに起因する。さて BaCO_3 系の促進剤について考察するに、まず A 剤においては何れの場合も促進能力は過大であつて球状炭化物層を生じている。この球状炭化物は村上、今井⁽¹⁰⁾によれば $(\text{Fe-Cr})\text{C}$ の

(10) 村上、今井、本誌, 8 (1944), 308.

θ相であるが、この生成は上述のごとく絶対に避けねばならない。B, C, D 剤の順に BaCO_3 の量を減じた場合、5 hr の低温側では球状炭化物層の生成を示さぬが、高温になるにしたがつて生成する。10 hr では何れの場合もこれが生成して妥當でない。ただし D 剤は 980° , 5 hr では球状炭化物の生成を認めない故に 8% 以下の BaCO_3 を使用すればよいことになる。これらの結果は Fig. 1 のごとく BaCO_3 の促進能力は高温側に行くにしたがつて大きくなり、炭素の擴散に打勝つて表面炭素濃度が大きくなるためと解される。この傾向は Fig. 6 の [I] の A, B 剤, [II]

Fig. 6 Surface Carbon Content in Chrome-steel by Various Carburizers.

の A 剤では明らかであるが、[I] の C, D 剤, [II] の B, C, D 剤では炭素の擴散速度の大なるためと BaCO_3 の促進能力が温度の上昇と共に急激に劣化することにより表面炭素濃度の低下が現われている。しかし BaCO_3 系の促進剤はこの程度に添加量を減じ、その促進能力の低下を企圖しても球状炭化物を生成するので、緩作用滲炭剤としては使い古しの後でなければ有効でない。次に Na_2CO_3 系の促進剤について、E, H 剤は Na_2CO_3 それぞれ 5, 10% で E 剤は何れの場合も球状炭化物は生成せず、 980° の高温では過共析部も存在しない。H 剤は低温側では球状炭化物を生成するが、高温側では減少し、 980° では生成しない。この関係を Fig. 6 [I], [II] についてみると E, H 剤の表面炭素濃度は高温側に行くにしたがつて減少している。これは前述のごとく主として Na_2CO_3 の揮散による促進能力の劣化が高温に進むにしたがつて急激に起る一方、温度の上昇に伴い炭素の擴散速度が大となるためである。この結果からみれば、 Na_2CO_3 系の促進剤においては、その促進能力の顯著な劣化は表面炭素濃度を低下し、しかも木炭のみの K 剤に比べては表面炭素濃度および滲炭深さ共にすぐれて緩和滲炭の要件に副うことになる。しかし滲炭温度の上昇は結晶粒の粗大化等を伴うので、前述のごとく Na_2CO_3 -CaO 系の促進剤を適用した。その結果、F, I 剤では明らかに E, H 剤より 5 hr, 10 hr の何れの場合も 920° , 950° では、その促進能力が緩和され、それぞれの過共析部及び球

状炭化物は減少しているが、他面 CaO 添加のため促進能力の耐久性が大となり 980° では逆に過共析部が増大している。この関係を Fig. 6 [I], [II] においてみるに F 剤の表面炭素濃度は 980° で逆に増加しているに反し、I 剤では高温になるにしたがつて減少している。これは I 剤では F 剤に比し Na_2CO_3 の量多く、その揮散が大きく I 剤の促進能力に影響するからと考える。G, J 剤はそれぞれ F, I 剤よりも多量に CaO が添加されたものであつて Fig. 5 によれば明らかに 5, 10 hr の何れの場合も F, I 剤より球状炭化物も過共析部も増大しており、Fig. 6 [I], [II] についてみても明らかである。また J 剤では高温になるにしたがつて減少しているのも F, I 兩剤間の関係と同様である。いま Na_2CO_3 に CaO を添加したものを含クロム鋼について行つた結果から促進能力として滲炭深さをとり、これと Na_2CO_3 に對する CaO の添加比との関係を求め、 Na_2CO_3 5% の場合 [I] と 10% の場合 [II] との場合とに分けて Fig. 7 に示した。この結果によれば [I], [II] の何れの場合

Fig. 7 Promotive Power of Na_2CO_3 -CaO for Chrome-steel at Various Temperature.

合でも 920° の低温側では Fig. 3 と同一の傾向を示し、添加比 1:1 のとき極小となるが、 950° , 980° と高温になるにつれて、その促進能力の緩和作用はあらわれなくなる。これは前述のごとく CaO の添加により促進能力は緩和されると共に耐久性を増すために高温になるにしたがつて CaO の添加比に應じて滲炭深さをますことになる。したがつて Na_2CO_3 -CaO 系では全般的に見て F, G 剤などが妥當と考えられる。

次に上記滲炭処理の各試料をば 840° より油焼入、ついで 170° に 30 分間焼戻した後、その表面硬度を測定した。その結果を Table 3 に示す。Table 3 と Fig. 5 とを對照してみるに、まず球状炭化物生成の表面硬度は球状炭化物層の増大と共に低下する。例えば A 剤では 5 hr, 10 hr の何れの場合にもこの傾向が見られ、10 hr の場合は更に顯著である。次に過共析組織の表面硬度も同様に滲炭温度の上昇と共に低下している。また共析組織の表面硬度は過共析組織のそれと殆んど同一の値を示すが K 剤による亜

共析組織のそれは明らかに硬度が低下している。那須⁽¹¹⁾は本実験における同一組成の含クロム鋼について炭素含量のみを変化させて焼入硬度を検討した。その結果によれば硬さは炭素含量と共に $0.75\%C$ 以上においてはあまり著しからず、 $1.10\%C$ 以上では却て残留オーステナイトを生じて硬度を減少する。本実験結果でもこの傾向が明らかに認められ、表面炭素濃度を共析組織にとどめるのが理想的であることを明らかにした。

Table 3 Vicker's Hardness on Carburized Surface of Chrome Steel.

Time	Temp.	Vicker's Hardness (Mean Value) (5 kg Load)										
		Mark of Various Carburizers										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
5 hr	920°	795	817	816	816	818	834	803	762	773	795	701
	950	802	804	800	816	834	835	835	787	818	818	759
	980	759	773	802	802	833	835	818	833	818	834	733
10 hr	920°	788	790	790	793	818	820	834	788	796	797	774
	950	772	780	783	788	813	838	835	796	801	800	817
	980	750	756	766	780	833	815	815	818	800	799	788

かくのごとく硬度試験の結果と相まつて含クロム鋼を緩和滲炭するにあつて Na_2CO_3 系を主體とする滲炭剤が妥當であることがしられた。しかし、実際には肌焼鋼の組成、例えばクロム含量の變化により球状炭化物の生成の難易があり⁽⁸⁾⁽⁹⁾、あるいは滲炭箇所を要求される滲炭深さや硬度などにより一律に論じられない場合もあるが、上記の緩和剤の特性を考慮して處理すれば、十分に緩和滲炭の目的が達せられる。

V. 總 括

緩作用滲炭剤を用いるに當つて、問題となるのは表面炭素濃度であり、 $BaCO_3$ または Na_2CO_3 を促進剤とした場

合の表面炭素濃度が滲炭温度および時間の變化によつて如何に影響されるかを追求して、その基礎的傾向を明らかにし、ついで Na_2CO_3-CaO 系の緩作用促進剤を見出した。これらの促進剤の特性を検討した後、含クロム鋼の緩和滲炭を行い、その指針を明瞭にした。

(i) 表面炭素濃度は $BaCO_3$ 35% の促進剤の場合は滲炭温度の上品と共に増大し、 Na_2CO_3 5% の場合は低下する、

(ii) 表面炭素濃度は $BaCO_3$ 35% の場合も Na_2CO_3 5%

の場合も滲炭初期に急激に増大し、その後は緩慢な増加を示す。

(iii) 緩作用促進剤として Na_2CO_3-CaO 系は促進能力は適當に緩和され、また促進能力の壽命も Na_2CO_3 のみの場合より増す。

(iv) 緩和滲炭を行う目的で數種の滲炭剤をもつて含クロム鋼を滲炭し、その結果を諸種に検討後、表面炭素濃度を共析組織となすのが最も望ましく、これには Na_2CO_3 5%, 5% $Na_2CO_3+2.6\% CaO$ の促進剤が妥當であることを知つた。

終りに望み御指導を賜つた河上益夫先生に深謝の意を表すると共に熱心に實驗に助力された林昇君の勞を謝する。研究費の一部は文部省科學研究費の補助によつた。