迅速滲炭法の研究 (第 1 報) 固體滲炭窒化法*

多賀谷正義** 足立 彰** 岸本 浩***

Masayoshi Tagaya, Akira Adachi and Hiroshi Kishimoto: Rapid Carburizing Process (1st Report) Solid Carbonitriding of Steel. In the treatment of steels to produce file-hard surface, it has been found possible to increase the depth and hardness of case greatly as well as to reduce the temperature required for the treatment, by introducing nitrogen bearing compounds such as ammonium salts, cyanides, cyanamides, etc., along with the pack carburizing medium.

This manner of case hardening is very similar to liquid cyaniding or gas cyaniding, such as carbonitriding, in the type of case formed.

Therefore, it is adequately called "solid cyaniding or solid carbonitriding."

In the presence of nascent nitrogen supplied by the salts, carbon diffuses into the steel at temperatures well below the ordinary carburizing range. Thus, in the region of 750~850°, a surface high in carbon and nitrogen can be hardened by oil or water quenching.

** 大阪大學工學部

*** 岸本金屬研究所

* 1951 年 10 月本會神戸大會に發表

The type of case produced, namely, hardness and depth, largely depends upon the temperature ranging from 750°~950°, and the duration of time (1 or 4hrs), and the ratio of salts in solid carburizing constituents. The best results were obtained when the mixture consisted of 20% Ca-cyanamide, 10~20% sodium, barium or calcium carbonate and the remainder charcoal. The advantage this type of treatments includes the high wear resistance, high case hardness followed by the relatively low treating temperature, and less drastic quenching requirement. In addition, plain steel can be substituted in many cases for alloy steel where the core properties are not too important. Among other advantages of this method its lower cost, much reduced distortion during processing are pointed out. Finally, the operation of this solid carbonitriding equipment is much safer than that of liquid cyaniding.

(Received December 22, 1951)

I. 緒 言

鐵鋼製品の表面硬化法として古くより行われている固體滲炭法を改良し迅速な操作を行うため木炭粒に炭酸鹽類を添加した従来の滲炭剤にさらに少量のアンモニウム鹽、赤血鹽、各種青化鹽類を添加しその影響を調査しついで肥料として安價に入手出来る石灰窒素添加の影響を調査した。これは鐵中に炭素と同時に窒素を滲透せしめるとγ區域を擴げかつ下限温度を下げるため比較的低温度で炭素が迅速に固溶する點に基ずくものである。したがって焼入れ温度は低くなり變態速度は緩慢となつて来るため急激な冷却によらずとも充分硬化し變形、焼割れは防止出來て残留應力も少くする利點がある。

II. 實驗方法

1. 試料

直徑 18 mm, 厚さ 5 mm なる圓板狀に仕上げた次の組成の肌焼鋼 (Pb 入り快削鋼) を用いた。

C 0.11%, Si 0.22%, Mn 0.37%, P 0.027%, S 0.039%, Cr 0.16%, Ni 0.33%, Pb 0.22%,

2. 滲炭剤および滲炭温度ならびに滲炭時間

市販 G. T. 滲炭剤 (日本熱鍊 K. K. 製) に NaCN, Cu (CN)₂, K₃Fe (CN)₆, NH₄Cl をそれぞれ 0, 10, 20% 添加

Table 1

	Cabrizer	Cabrizing Temp. (°C)	Cabrizing Time (hr)	Case depth (mm)	Surface hardness (Hv)	
					730° W. Q.	850° O. Q.
A	Charcoal	900	4	0.76	850	872
	+ 30% BaCO ₃	850	"	0.56	734	793
	+ 20% CaCN ₂	800	"	0.39	642	657
B	Charcoal	900	4	0.50	847	850
	+ 30% BaCO ₃	850	"	0.34	693	734
		800	"	0.21	322	464
C	Charcoal	900	4	0.67	830	882
	+ 20% CaCN ₂	850	"	0.50	724	782
	+ 15% CaCO ₃	800	"	0.38	560	630
D	Peat coke	900	4	0.54	824	848
	+ 30% BaCO ₃	850	"	0.43	704	748
		800	"	0.23	317	465

し 750°, 800°, 850° でそれぞれ 1 時間處理してその効果を調査した。次に硬質木炭粒 (直徑 5 mm 程度) と市販 G. T. 滲炭剤とに次の組成を有する市販の肥料用石灰窒素をそれぞれ 0, 10, 20, 30% 添加し 750°, 800°, 850°, 900°, 950° にて 1 時間ならびに 4 時間處理してその効果を調査した。別に Table 1 に示す配合にて實驗を行つた。

石灰窒素分析成分表

Free Carbon	Si	Fe	Al	MgO	CaO	CaS	CaCN ₂
12.12	2.74	1.82	1.81	0.94	22.69	2.37	55.74

3. 滲炭深度、表面硬度

滲炭が終了すると爐より滲炭函を取り出し放冷し、冷却後試料を取り出し試料の端を 3 mm 程度切り捨てたる斷面を研磨し、腐蝕し顯微鏡のピントグラス上に 100 倍に擴大し直接滲炭層の深さを測定した。滲炭深度は試料の元の炭素量のところまでの深さをういたため一般に用いられている硬化深度より幾分大きく表示されている。焼入硬化は加熱中の脱炭防止のため真空中で加熱し焼入温度におよそ 10 分間保持したる後水中又は油中に急冷して行つた。焼入れ表面硬度はガイッカー硬度計にて荷重を 10 kg として 6 ケ所の平均値で示した。

4. 滲炭函および加熱爐

鋼管の内徑およそ 30 mm のものを長さ 60 mm に切斷し一端を鐵板で熔接し他端は鐵蓋をはめ込むようにして作つた滲炭函を用いた。滲炭用加熱爐としては内徑約 40 mm 長さ 500 mm なる管狀ニクロム線加熱の電氣爐を用いて滲炭函 2 個ずつ装入して加熱を行い實驗した。次に 40 K. V. A. の電氣爐にて半工業的實驗を行つた。

III. 實驗結果

Fig. 1~4 は市販 G. T. 滲炭剤に促進劑として青化ソーダ、青化銅、赤血鹽、鹽化アンモニウムをそれぞれ 0, 10, 20% 添加して 750, 800, 850° にてそれぞれ 1 時間處理したる結果を示す。(a)~(c) は縱軸に滲炭深度、横軸に添加量を示す。また (d)~(f) は縱軸に 800, 820° より水中および油中に焼入れたる試料表面のガイッカー硬度数、横軸に促進劑添加量を示す。この結果を見るに青化鹽類ならびに赤血鹽は低温處理においては幾分効果があり、特に赤血鹽はやゝ著しい効果を示し、滲炭深度ならびに焼入硬度を増加せしめているが高温處理の場合は鹽類の分解が著しくは

とんど効果を失う。添加量は 10 % 程度が最も良く、處理温度も 800° 附近が適當である。鹽化アンモン添加の場合には低温處理においても分解が著しくほとんどその効果は認められない。

Fig. 1

硬度、横軸に市販 G. T. 滲炭剤に石灰窒素を 0, 10, 20, 30 % 添加し 750, 800, 850, 900, 950° にて 1 時間および 4 時間處理したる場合の關係を示す。一般に石灰窒素 20 % 添加のものが最も有効であるが、特に低温ではその効果が著しく高温になるにしたがいその効果を減少している。

Fig. 3

Fig. 2

Fig. 5 は縦軸に滲炭の深さ、横軸に G. T. 滲炭剤ならびに硬質木炭粒に石灰窒素を 0, 10, 20, 30 % 添加し 750, 800, 850, 900, 950° にてそれぞれ 1 時間および 4 時間處理せる場合の影響を示す。Fig. 6 は縦軸に處理後焼入表面

Fig. 4

以上の結果を綜合するにアンモニウム鹽の添加は滲炭促進にほとんど効果がないが青化鹽類、赤血鹽は低温處理においてやゝ効果を示す。石灰窒素を添加する場合は 20 % までは著しく滲炭深度ならびに焼入硬度を増加するがそれ

以上はかえつて有害である。すなわち一般に低温処理において著しく有効で高温処理では漸次効果を失っている。低温処理の場合は窒素の滲透とともに $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が進行し炭

配合の滲炭剤を用い、40 KVA 大型電気爐にて 800, 850, 900° にてそれぞれ 4 時間加熱保持した後の滲炭層の深さを測定し次いで 730, 850° に加熱し水中および油中急冷し

Fig. 5

Fig. 6

素の飽和量を増すため表面滲炭速度を増し滲炭層 γ とその地 α とは明瞭な境界線が認められる。

次に半工業的実験としては前述の如く Table 1 に示す

Table 2

No.	Carburizing Temp. °C	Carburizing Time	Carburizer	Quenching Temp °C	Quenching Medium	Surface Hardness (Vickers)
1	900 ± 10	30 min	Fresh	800	Oil	687~700
2	"	"	Secondary	"	Water	630~650
3	"	1 hr	Fresh	"	Oil	687~700
4	"	"	Secondary	"	Water	680

Fig. 7

ig. 8

Fig. 9

Fig. 10 Carburizer: 65% Charcoal + 20% Ca-Cyanamide + 15% CaCO₃. Condition: No. 1 in Table 1.

表面硬度を測定した。その結果は Table 1, Fig. 7, 8, 9 に示す。この結果を見ると木炭に炭酸バリウムまたは炭酸カルシウムの何れかとともに石灰窒素を加えたものは木炭または亜炭に炭酸バリウムのみを添加したるものよりも滲炭能力が大きく、その滲炭層は明らかに深い。また焼入表面硬度も高い。特に低温度においては硬度差が大きいが高温度では差違が小さい。次に木炭 65%, 石灰窒素 20%, 炭酸カルシウム 15% なる配合の滲炭剤を用いて Table 2 に示す条件にて実験を行った結果を Fig. 10~13 に示す。

Fig. 11 Carburizer:
Same as Fig. 10, Used
Again. Condition: No. 2
in Table 1.

Fig. 12 Carburizer: Same as
Fig. 10, Fresh. Condition:
No. 3 in Table 1.

Fig. 13 Carburizer: Same
as Fig. 12, Used Again.
Condition: No. 4 in Table 1.

炭劑では充分なる表面硬度が得られないが、この炭劑では 30 分間位で 0.20 mm 位の深度まで滲炭せられショア硬度 80° 位に達する。(2) 滲炭温度は在來のものは 930° 位を適當とするが石灰室素含有のものは幾分低目の 850~

Fig. 10 は 900° 30 分滲炭後油中冷却した結果で Fig. 11 炭劑を繰返し使用し他は同條件で滲炭後水中に急冷した結果であり、幾分滲炭能力が低下している。

Fig. 12 は新しい炭劑により 900°、1 時間滲炭後油冷したもの Fig. 13 はその炭劑を繰返し使用して矢張り 900°、1 時間滲炭後水中急冷したもので幾分滲炭能力が劣っている。焼入れ温度は何れの場合も 800° とした。繰返し使用せる炭劑の場合は滲炭能力の低下を考え何れも水中急冷を行い、新しい炭劑を使用した場合は何れも油中急冷したので直接比較は幾分無理であると思われる。以上の半工業的實驗において石灰室素を添加した場合と從來の炭劑にて処理せるものと比較すると

(1) 短時間の滲炭 (たとえば 30 分間) にて在來の滲

900° 位が適當である。したがつて燃料の消費量は少く耐火物、電熱線等の爐材の消耗量が減少する。(3) 同温度、同時間の處理では在來のものより滲炭深度が大きい。(4) 滲炭後の焼入温度が低くても充分の硬度が得られる。(5) 炭劑の減衰性は割合少く 數回繰返し使用出来る。(6) 原料價格において石灰室素ならびに炭酸カルシウムは炭酸バリウム約 1/4 であるため工業的利用に最適である。(7) 焼入後表面を黒く着色する場合たとえばパーカラライジング處理において着色ムラを生じる。これは窒化物の影響かと考えられ調査を進めている。(8) 石灰室素を含む炭劑は粉状のまま混合すると詰め合せの場合粉末が底部に沈積しないように注意を要する。水にて泥状にして配合する場合は含有する不純物としてのカーバイドが分解しアセチレンガスを發生し同時に CuCN_2 も少量加水分解して HCN ガスを發生して惡臭を放つ。 CaCN_2 は次の反應にしたがい徐々に加水分解する故注意を要する。

(9) 石灰室素中に不純物として石灰灰分を餘り多く含むもの特に磷酸鹽、硅酸鹽、硫酸鹽などを多く含むものは滲炭能力を著しく減少する故注意を要する。

(10) 滲炭層は微細なる組織を呈し過剰滲炭層は含 Cr 肌焼鋼の場合でも出來難い傾向がある。

IV. 結 言

從來用いられて來た固體炭劑よりさらに迅速にかつ低温度にて有効なる結果を得られる炭劑を探究した結果木炭に炭酸鹽とともにアンモニウム鹽を添加したものはその効果は認められなかつたが青化鹽、赤血鹽は低温、短時間處理で 10% 程度添加したものが滲炭深度、焼入硬度ともに最も高く幾分有効なる結果が得られた。次に木炭または亜炭あるいは市販 G. T. 炭劑に石灰室素を添加した場合は著しく滲炭を促進し焼入硬度も著しく上昇した。特に 20% 添加の場合が最も良く低温處理の場合ほど効果が著しい。青化鹽浴處理の場合と同様に薄肉部品を低温、短時間處理して充分高い硬度の表皮層が得られた。焼入れ温度において表皮層のオーステナイトは炭素とともに室素を多量含有するためその變態温度は低くかつ變態速度も遅いため一般滲炭の場合のようなはげしい焼入れの必要はない。したがつて焼割れ、變形を防止しながら充分硬化し得る利點がある。滲炭層は微細で過剰滲炭組織を呈することなく耐磨性が高い。炭劑、燃料費、爐材費などは從來のものより著しく安値となる。

終に本實驗に熱心に從事せられた石川努、大場健二兩君の勞を謝するとともに研究費ならびに資材の一部をいただいた大阪府綜合科學技術委員會に對して感謝する。