木炭の冶金反應に關する物理化學的研究 (第 7 報) 木炭ガスと鋼との反應に對する特殊ガスの影響 (C) アムモニヤガスの影響 (2)*

内 田 莊 祐**

Sôsuke Uchida : On Physico-chemical Research on Metallurgical Reaction (7th Report). (C) Effect of Some Gases on the Reaction of Steel. Effect of NH_3 (2).

The effect on the reaction of steel in carburizing atmosphere produced by combustion of charcoal in wet air and mingled with ammonia gas was studied under various conditions, especially, on the subject of the carbonitriding of the steel by the gas, and the following results were obtained: (1) The same degree of carbonitriding was obtained with lower gas velocity than in mere carburizing. (2) The relation of carbonitriding (in mg/cm^2 , weight %) and treating time was illustrated in parabolic curves. (3) The carbonitrided quantity increased with the increase of NH_3 gas at lower temperatures, but decreased at higher temperatures. (4) Sooting decreased even at low temperature by addition of NH_3 gas to the carburizing atmosphere.

(Received May 11, 1953)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾では乾燥空氣による木炭の燃焼生成ガスの滲炭域に NH_3 ガスを加えて鋼との反應を檢討した。今回は濕潤空氣を用いた木炭の燃焼生成ガスの強力な滲炭性ガスに NH_3 ガスを加えた場合についての研究結果を報告する。

近年米國では鋼のガス滲炭窒化法は急速に發達しこれに關する研究も盛んである^{(2)~(4)}。それによれば carrier gas に CH_4 を多量に加えた滲炭性ガスに NH_3 ガスを 20~40% 添加し、 $815\sim 850^\circ$ の溫度を用いている。しかし NH_3 ガスのより少量の場合についてはほとんど行われていない。

この研究では NH_3 ガス量を 5, 10 および 20 % とし、

處理溫度は $700^\circ, 800^\circ, 850^\circ$ および 900° にえらんだ。處理時間は 3 時間で處理した試料の滲炭窒化量、滲炭窒化層の組成および焼入による硬化層の硬度分布などを測定した。

II. 實驗裝置, 試料および實驗方法

實驗裝置: NH_3 ガスの添加方法は前報⁽¹⁾と同様である。試料は 0.05 % C 鋼 (A) と 0.18 % C 鋼 (B) である。A 鋼は薄板で $0.1 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$, (B) はハダ焼第一種で $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$ である。滲炭性ガスとしては空氣と水蒸氣との割合を 50:50 にえらびこれを 1000° の木炭層に通じて生ぜしめたもので、その組成はつぎのようである。

CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ (%)
42.5	0.5	28.0	2.2	bal

これに NH_3 ガスを 5, 10 および 20 % の割合で添加し、處理溫度は $700\sim 900^\circ$, 處理時間は 1, 3 時間とした。

III. 實驗結果とその考察

** 東京工業大學河上研究室

* 1950 年 4 月東京大會に發表

(1) 本誌, 16 (1952), 338.

(2) D. W. Rudroff, Metallurgia, 3 (1941), 99.

(3) W. H. Holcroft, Metal Progress, 52 (1947), 380.

(4) W. H. Rengstoff, M. B. Bever & C. F. Floe, Metal Progress, 56 (1947), 651; Trans. A. S. M., 43 (1951), 342.

1. ガス流速および處理時間の影響

まずガス流速の影響を検するために B 鋼を用い、 NH_3

Fig. 1 Relation between the Amount of Carbonitriding of Steel and Gas Velocities.

Fig. 2 Relation between the Depth of Carbonitriding and Treating Times

Fig. 3 Relation between the Amount of Carbonitriding and Treating Temperatures.

時間處理した。これは處理時間に對する硬化層の深さで表わした。この測定は後述の方法によつた。この結果から硬化層の深さは處理時間に對して拋物線的關係を示した。

2. NH_3 ガス添加量の影響

NH_3 ガス添加量と重量増加量(%, mg/cm^2)の關係を A, B 兩試料について求めた。Fig. 3 は A 試料について條件を変え、3 時間處理した場合の結果である。この試料は薄板であるから滲炭窒化量を重量%で表わした。これによれば低温では NH_3 ガス量の増加にしたがつて増量も多いが高温ではその影響が小さい。これは前報⁽¹⁾の $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{NH}_3$ 系の場合と大體同様な關係にあり、滲炭性の強弱が餘り影響しないのは注目すべきことである。Fig. 4 は Fig. 3 に示した處理試料の化學組成である。これによれば N 量は 700° では大きいが温度の上昇に伴ない急速に減少する。C 量は 800° までは 2% 以上を示し、それか

ガスは 20% とし、800°, 3 時間の處理條件の下でガス流速を毎分 25 cc, 50 cc, 100 cc および 200 cc にえらび重量増加量を測定した。Fig. 1 はその結果である。これによれば毎分 100 cc 以上では餘り變らない。流速は内徑 25 mm の反應管に對して常溫時の容積で表わしている。滲炭のみを行つた場合は毎分 150 cc 以上では一定となる故滲炭窒化の場合は流速が小さくても一定値が得られる。Fig. 2 は處理時間の影響で B 試料を用い、 NH_3 ガスを 10% とし、800° で 1, 3 および 5

らやゝ減少し、900° では再び上昇の傾向にある。これらの關係は前報⁽¹⁾でも述べたようにいずれも平衡組成を示す

Fig. 4 Relation between the Composition of Carbonitriding Layer and Treating Temperatures.

しく異なつた形で C が存在しているものと考えられる。この結果は前述したように $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{N}_2$ 系の弱い滲炭性ガスに NH_3 ガスを加えて得た結果とは 850° までは一致しており、純滲炭の場合のように H_2 と CH_4 の存在が餘り大きな役割をしない。Fig. 4 の結果は要するに Block 試料の表面における C と N の量を示すものと考えられる。

Fig. 5 は B 試料の場合で處理温度は同じく 3 時間であ

Fig. 5 Relation between the Amount of Carbonitriding and Treating Temperatures.

る。これによれば 700° では NH_3 ガス量とともに量増加 (mg/cm^2) も大きく、800° でもその傾向があるがその影響は少くなる。850° では NH_3 ガス添加量の餘り明らかでなく、900° では 5% は最高で 10%, 20% NH_3 では却つて減少する。これは Fig. 3~4 の關係から理解出来る。すなわち 700° では NH_3 ガスの添加量が増加するに従つて表面の C, N 量が共に高くなるから擴散速度は高温のものより小さいにかゝらず滲入した全量は大きくなり得る。800° でもその傾向があり、N 量の影響とそれに伴う C 量の増加のために NH_3 量と一義的關係にある。850° では N 量が少くなり、それに伴つて表面の C 量も純滲炭に近づくため、 NH_3 ガスの増加は却つて滲炭性ガスを稀釋するので、重量増加量は NH_3 ガスに伴つて減少する傾向にある。900° ではその傾向がさらに明瞭となる。700° で滲炭が行われるのは前報⁽¹⁾でも述べたように C, N が表面に吸着され、つぎに N が内部に擴散して γ 相を作り、

ものでは
ないが低
温で著し
い高 C %
が容易に
得られ
る。すな
わち Fe-
C-N 系
の状態圖
は Fe-C
系とは著

その γ 相へ C が擴散するものと考えられる。C は表面のみならば 700° 以下でも吸着され、cementite を形成する。

3. 滲炭窒化層の硬度

Fig. 5 に示した處理試料および 1 時間處理した試料を滲

NH_3 , Fig. 7 は 20% NH_3 添加の結果である。

まず 5% NH_3 の場合では 700° でも硬化層が見られる。3 時間の場合には表面近くで硬度のばらつきがある。

これは $800^\circ, 850^\circ$ の場合にも見られる。前報⁽¹⁾の顯微鏡組織に見られた白層は焼入試料にも存在し、その部分に硬度の著しく變化するところがある。處理温度が高くなると硬化層は増加する。20% NH_3 の場合には 5% NH_3 の場合に比較して低温では硬化層は増加し、最高硬度を示す部分が内部に移動する。 900° では硬化層の厚さは 5% の場合よりも幾分減少する。10% NH_3 の場合には硬度分布は前二者の中間の關係にあり、硬化層の深さは Fig. 2 に示したようになる。

以上の實驗によつて油焼入により滲炭窒化層は硬化するが最外部の硬度は著しく低く、5% NH_3 添加の場合にもこの關係が存在する。これは青化浴處理の場合にも見られる⁽⁵⁾⁽⁶⁾現象で、N の滲入により焼入性がよくなり、残留 austenite の存在による⁽⁶⁾とされている。

Photo. 1 は滲炭窒化層の顯微鏡組織の一例で、 NH_3 ガスを 20% 加えて處理後上述の油焼入を行つたものである。 900° を除いては焼入前と同様に最外層が存在し、硬度の低い原因をなしている。 $700^\circ, 800^\circ$ はとくに deep etch した組織である。かような組

Fig. 6 Micro Vickers Hardness of the Layers of Carbonitriding Treated Semiwater Gas Containing 5% NH_3 at Various Temperatures.

Fig. 7 Micro Vickers Hardness of the Layers of Carbonitriding Treated Semi Water Gas Containing 20% NH_3 at Various Temperatures.

Photo. 1 Microstructures of Carbonitriding Cases of Steel, Oil Quenched at 820° after Treated with Carburizing Gas Containing 20% NH_3 at Various Temperatures for 3 hrs. a: at 700° , b: at 800° , c: at 850° , d: at 900° .

炭窒化性ガス中で 800° に 10 分間再加熱し、油冷して表面を 15° に傾斜して削り硬化層の硬度分布を微少硬度計で測定した。Fig. 6~7 はその結果の一例で Fig. 6 は 5%

では表面の N 濃度が低いので前述の最外層に相當するも

(5) 河上, 東工大學報, 5 (1936), 661.

(6) 小川, 本誌, B-14 (1950), 19.

のがないが未だ Fe-C 系の燃入組織とは幾分異なる。

4 煤の析出防止作用

上述の滲炭性ガスにより鋼を滲炭する場合に 850° 処理では鋼表面あるいは爐内に煤を析出する⁽⁷⁾。これはガス組成が低温の平衡組成に向うためにつぎの反應で CO が分解するからである。

この滲炭性ガスに NH₃ ガスを加えると煤の析出が弱まり、5% の添加でも顯著であり、20% では 700° でもほとんど煤の析出は見られなかつた。このためにガス滲炭窒化法はガス滲炭法の一步前進したものであるといわれている⁽³⁾。

しかしこの原因は未だ明らかでないようであるが、著者は NH₃ ガスが加わることによつてガス組成が變り、低温で安定になるためと考えた。

いま水蒸氣 50% + 空氣 50% の場合の半水性ガスの 900°, 700° の平衡組成 (計算値)、および平衡恒數⁽⁸⁾をつぎに示す。

	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	N ₂ (%)	Equilibrium constant
900°	0.55	43.1	31.0	0.49	24.88	1.24
700°	8.08	28.82	30.20	5.08	27.84	0.60

この 900° の組成に NH₃ ガスを 10% 加え、これが完全に分解した場合を考えるとガス組成はつぎのように變る。

CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	N ₂ (%)
0.45	35.3	39.0	0.40	24.8

この組成を水性ガス反應の平衡式 $K_W = P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}$

(7) 著者、本誌、16 (1952), 161.

(8) 著者、本誌、16 (1952), 157.

$P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ に代入すると K_W は 0.825 となり、770° の平衡恒數を示している。NH₃ ガスの添加量が増加するとさらに低温の平衡恒數を示すことになり低温で安定化する。20% NH₃ ではかような組成は 700° 以下の平衡値となるために 700° 処理でもほとんど煤の析出を見ない。

以上は NH₃ ガスが完全に分解したとして考えたが、未分解の NH₃ ガスが存在する場合にはガス系が變るので、この方面からも低温で CO が安定化することも考え得る。また實際の場合には少量ながら CH₄ を含んでいるが CH₄ は低温ほど安定故この場合は CH₄ の分解による煤の析出は考えなくてもよい。

IV. 結 言

濕潤空氣により木炭を燃焼して生成する強滲炭性ガスに NH₃ ガスを添加して鋼の滲炭窒化を行ない、つぎの結果を得た。

(1) NH₃ ガスが加わると滲炭の場合に比べてガス流速が少くとも同様な結果が得られる。

(2) 處理時間に對して滲炭窒化量は拋物線的關係にある。

(3) NH₃ ガスの添加量とともに低温では重量増加量 (% , mg/cm²) が増加する。高温では却つて減少する。C, N 量は低温ほど多い。

(4) 焼入による滲炭窒化層の硬度は最外層は低く、ある深さで最高値を示す。かつ最高硬度は同温度では NH₃ 量とともに内部に移動する。

(5) HN₃ ガスの添加によつて低温處理中に起る煤の析出が弱まる。

終りに本研究を遂行するにあたり終始御指導を賜つた河上先生に厚く感謝の意を捧げます。なお研究は文部省科學研究費による。