塩浴による軟鋼の浸硫窒化処理について*

織田貞四郎** 大黒 貴** 池永 勝** 金子 晨**

Teishirô Oda, Takashi Daikoku, Masaru Ikenaga and Akira Kaneko: Study on Sulfurizing Treatment of Mild Steel (A Study on the Nitriding Process in Molten Salt, 1st Report). In order to obtain some information about sulfurizing process, specimens of mild steel (0.13 % C) were treated in salt bath containing sodium cyanide, sodium thiosulfate, sodium chloride and sodium carbonate, and then were investigated by means of metallography, X-ray or electron diffraction method and X-ray probe microanalysis. The results obtained can be summarized as follows: (1) The sulfurizing process is only a sort of nitriding process and thiosulfate added has an effect to oxidize and decompose sodium cyanide and to promote, in consequence, the nitriding reaction. (2) The rate of reaction of α -iron with nitrogen was found to follow the parabolic law at temperatures between 500°C and 600°C. (3) It was also found that the rate constant of nitriding reaction was not in linear relation with the reciprocal of the absolute temperature. This fact indicates that the nitrogen concentration at interface varies with temperature. (4) Iron sulfides constituted the compound layer with cementite and iron nitrides such as Fe_4N , Fe_2N , etc., but the greater part of them were distributed near the surface. (5) In respect of the nitriding reaction, a similar effect is expected to be obtained if sodium cyanate (NaCNO) or potassium cyanate (KCNO) is used as a primary constituent.

(Received December 4, 1961)

I. 緒 言

最近わが国においても鉄鋼部品の表面に硫化物を形成させて、その耐摩耗性を向上せしめる、新しい表面処理法としての浸硫処理が漸次行なわれるようになってきた。この方法は工業的には 1953 年 フランスで発表されて以来、欧米各国で研究され、実用化されつつあることはすでに周知のとおりである。処理法としてはガス反応を利用することも考えられ、これについては山崎の H_2S ガスによる研究⁽¹⁾があるが、一般的にみてシアン化物、硫黄化合物を含む塩浴中で行なわれることが多い⁽²⁾⁽³⁾。しかし塩浴により十分に浸硫処理を行なう上に必要な塩浴の反応、浸硫機構、塩浴管理の問題などの基礎的な点に関しては、いまなお未知の問題として残されたままである。

これらの点は実用的な見地からさらに検討を要する問題であるので、著者らは本処理法の実用化の研究の一環として、まず塩浴利用の場合の浸硫現象を解明するため、主として塩浴の反応、浸硫層の解析など基礎的事項について検討を行なうこととした。

II. 供 試 材 お よ び 実 験 方 法

1. 供 試 材

本実験に供した試料は S15C でその化学成分を Table 1 に示す。試料は 38 mm ϕ 中の素材より切り出した 10×10×25 mm の角材で、その表面をエメリーペーパー No. 03

まで研摩しトリクロロールエチレンで十分脱脂洗滌して実験に供した。

Table 1 Chemical composition of specimens used (%).

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.25	0.44	0.012	0.017

2. 浸硫剤および浸硫方法

浸硫効果は塩浴の組成によつても大きく影響されることは容易に予想されるところであるが、本実験では硫黄化合物に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を選び、carrier 塩は NaCN - Na_2CO_3 - NaCl の 3 元系 (融点約 470°C) とした。この 4 元系よりなる混合浸硫剤を軟鋼製ポット (内径 110 ϕ × 300 mm) 中にて溶融したが、予備実験の結果 NaCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の分解に基づく塩浴の老化現象があるのを認めたので、一連の実験ごとに新しい塩浴剤を使用した。処理温度は 500~600°C、処理時間は 1~6 hr とし、必要に応じて攪拌器により塩浴を攪拌した。

予備実験の結果、本実験にて使用せる塩浴においては窒化作用が主体であることを確認したので、窒化現象を主に検討することにした。Fe-N 系の α 領域では α -Fe 中への窒素の溶解度は昇温とともに著しく増大することはすでに多くの報告^{(4)~(8)}により明らかで、予備試験においても顕

** 三菱造船株式会社 研究部 (Laboratory Mitsubishi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd., Nagasaki)

* 塩浴窒化に関する研究 (第 1 報)

(1) 山崎：鈔物, **33** (1961), 503.

(2) G.B. Troup: Materials & Methods, **44** (1956), 110.

(3) R. Desbrandes: Rev. de Inst. Français du Pétrole, **14** (1959), 1713.

(4) L. J. Dijkstra: Trans. AIME, **185** (1949), 252.

(5) V. G. Paranjpe, M. Cohen, M. B. Bever, C. F. Floe: Trans. AIME, **188** (1950), 261.

(6) G. Borelius: Trans. AIME, **191** (1951), 447.

(7) H. U. Aström, G. Borelius: Acta Met., **2** (1954), 547.

(8) J. D. Fast, M. B. Verrijp: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), 337.

顕微鏡観察の結果、徐冷試料ではフェライト粒内に針状析出物 (Fe_4N) を認めたが、急冷状態ではこれを認めることはできなかつたので、当然析出硬化現象が期待された。したがって各処理条件にて処理後ただちに試料を水中に焼入れし、あらかじめ確認しておいた最適時効条件 ($300^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$) で時効し、過飽和窒素を針状析出物として析出せしめ、この析出範囲を試料表面より測定し窒化深度とした。なお試料研磨に際しては特別な保持金具を使用し、試料端部が丸くなるのを防止し、窒化深度測定を正確ならしめるよう留意した。

窒化層の組織調査には光学および電子顕微鏡、さらに X 線マイクロアナライザを使用し、析出物などの同定は制限視野電子回折および X 線回折によつた。

III. 実験結果

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の窒化におよぼす影響

carrier 塩の成分を一定とし、これに 3.5, 7.5 および 10 % の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を添加し 550°C で 1~6 hr 処理し、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の窒化におよぼす影響を検討した。この結果は Table 2 に示したとおりで、本実験の範囲内では $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の添加量の変化により窒化作用はほとんど影響を受けず、いずれの場合にも大体同一の窒化深度が得られたのに対し、carrier

Table 2 Effect of the amount of sodium thio-sulfate on nitrated depth (mm).

Nitrating time (hr)	1	2	3	6
The amount of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ added (%)				
0	0*	0*	0*	0*
3.5	0.31	0.37	0.46	0.62
7.5	0.30	0.39	0.44	0.60
10.0	0.29	0.36	0.45	0.61

* The thin layer of cementite was observed at the surface of specimens.

塩のみの塩浴では窒化反応は認められなかつた。しかし、この場合顕微鏡観察の結果では試料表面に Fe_3C が形成されているところからみて、塩浴は一部分解しているが、界面における窒素濃度が低く、窒化反応が微弱で Fe_4N を析出する濃度にまで達していないものと考えられる。この結果 carrier 塩に添加せる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の役割としては窒化反応を促進せしめる効果を有すると考えるのが妥当のようである。

2. 窒化深度におよぼす処理条件の影響

前項において $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の添加量が 3.5~10% の範囲内では窒化深度は何ら変化しないことを知つた。一方 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の添加量が多くなるほど、試料表面がやや汚損される傾向にあるが、実用上には何ら支障はない程度であり、硫黄の境界濃度を高めることが浸硫現象に対してより効果的であると思われるので、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の添加量を 10% とした場合について窒化深度におよぼす処理条件の影響を検討した。

Fig. 1 は 500°C , 550°C , 570°C および 600°C における窒化深度と処理時間との関係をとつたもので、窒化反応は

大体抛物線法則に従う。窒化深度 x と、時間 t との間に $x^2 = 2Kt$ (便宜上この常数 K を窒化速度恒数と呼ぶことに

Fig. 1 Relation between the square of nitrated depth and nitriding time.

する) なる関係式が成立するとして、窒化速度恒数 K を求めると Fig. 1 に記した値が得られる。さらに速度恒数 K を処理温度の逆数に対して図示すると Fig. 2 に示した如き曲線が得られる。このことは塩浴窒化においてはガス窒化の場合とは異なり、窒化反応の活性化エネルギーが温度とともに変化することを示すものであるが、これは境界にお

Fig. 2 Variation with temperature of the parabolic rate constant in the reactions of mild steel with nitrogen in sulfurizing process.

ける窒素濃度と関連すると思われるので、この点に関しては改めて検討することにする。

3. 窒化層の組織

Photo. 1 は $570^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$ 処理した試料の断面における顕微鏡組織であるが、その他の処理条件の試料もこれと同様な組織を呈している。Photo. 1 において表面の厚さがほぼ 20μ の白色層を compound layer、これに続く針状析出物の存在領域を diffusion zone と呼ぶことにする。この組織は Müller⁽⁹⁾, Finnern⁽¹⁰⁾ ならびに著者⁽¹¹⁾ らが KCN-

(9) J. Müller: VDI, 100 (1958), 235.

(10) B. Finnern: Durrferit Hausmit., 30 (1957), 2.

(11) 織田, 大黒, 池永, 金子: 未発表

KCNO からなる 塩浴を用いて行なつた実験で得た組織と極めてよく類似している。この compound layer につい

をそれぞれ **Photo. 4**, **Photo. 5** に、面間隔を **Table 3** に示した。なお X 線回折により得られた compound layer における窒化物、炭化物はレプリカに抽出困難で確認できなかった。また α -Fe 中への硫黄の拡散は結晶粒内より粒界が

Photo.1 Microstructure of specimen nitrided at 570°C for 3 hrs. ($\times 300 \times 7/8$)

て X 線回折を行なつた結果を **Fig. 3** に示したが、FeN, Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N の窒化物, $\text{Fe}_{1-x}\text{S}^*$, FeS なる硫化物および Fe_3C が α -Fe とともに存在していることがわかる。このうち硫化物は表面のみで、 15μ 以上深いところ

優先するとの報告⁽¹²⁾⁽¹³⁾もあるので、compound layer と隣接する diffusion zone の結晶粒界において電子回折を行なつたが、硫化物の存在は認められなかつた。

つぎに X 線マイクロアナライザによる分析にて硫黄の濃

Fig.3 X-ray diffraction lines at surface of the same specimen as Photo.1. (CoK α , Fe filter)

度分布を求めた結果は **Fig. 4** のとおりで、硫黄は表面より 10~15 μ の範囲内に存在するにすぎない。硫黄は α -Fe に対してほとんど固溶限をもたないので、この硫黄が硫化鉄の形で存在すると考えると X 線回折の結果とよく一致する。

Photo. 6 は **Photo. 1** における compound layer の顕微鏡組織で、内外 2 層より成っているが、X 線回折などの結果では硫黄は compound layer の表面に分布しているので、この場合黒く腐食されたところが硫

では確認されなかつた。compound layer と相接する diffusion zone (表面より 20 μ の面) ではもはや上記のすべての化合物を認めることはできなかった。

化鉄に富む部分で、最表面付近では硫化鉄皮膜を形成しているものと思われる。

compound layer および diffusion zone から抽出せるレプリカの電子顕微鏡組織はそれぞれ **Photo. 2**, **Photo. 3** に

Photo.2 Extraction replica extracted from compound layer.

Photo.3 Extraction replica obtained from the precipitation in the diffusion zone. ($\times 2,000$)

示すとおりで、電子回折の結果それぞれ Fe_{1-x}S , FeS および FeN であることが確認された。これらの電子回折像

IV. 考 察

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の役割

小川⁽¹⁴⁾によれば、塩浴利用による浸硫処理では混合塩浴中の硫黄化合物が処理温度の前後において還元され、遊離の硫黄を持続的に発生せしめるためには浴を還元性に保持することが必要で、このためには CN 基を含むものを添加しなければならないとし、硫黄化合物を主体として考えているようである。

一方、窒化を主体とした 600°C 以下の低温窒化浴では一般に

の反応に従い、窒化が進行すると考えられている。

しかし (2) 式により窒化が行なわれるためには NaCNO の

* Pyrrhotite と呼ばれることもあるが、結晶構造は六方晶系に属し、その格子常数は $a_0 = 3.43\text{\AA}$, $c_0 = 5.68\text{\AA}$, $c_0/a_0 = 1.66$ である。 x は通常 0~0.2 の範囲内にある。

(12) N.G. Ainslie, R.E. Hoffman, A.U. Seybolt: Acta Met., **8** (1960), 523.

(13) N.G. Ainslie, V.A. Phillips, D. Turnbull: ibid, 528.

(14) 小川: 本誌, **23** (1959), A-262.

量が相当量* 必要で、実際 NaCN を主体とする窒化浴では 8~12 hr 後にはじめて窒化能力を示すといわれている

を考えると、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の窒化促進作用を説明づけることができる。添加せる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は (3) 式のごとく熱分解し、こ

のとき生じた Na_2SO_4 が NaCN と反応し、多量の NaCNO を生ぜしめ浴に窒化能力を賦与するのである。(3) 式により生じた遊離硫黄の一部

Photo.4 Electron diffraction pattern of FeS and Fe_{1-x}S .

Photo.5 Electron diffraction pattern of Fe_4N .

Photo.6 Microstructure of compound layer. Specimen is the same as Photo.1. ($\times 1,500$)

Table 3 Observed lattice spacings.

Observed d (Å)				ASTM X-ray diffraction data, d (Å)							
Photo. 3		Photo. 7		Fe S		Fe_{1-x}S		Fe_4N			
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
2.94	s	2.68	vw	2.98	90	2.98	60	2.68	20		
2.65	s	2.20	vs	2.67	90	2.64	80	2.19	100		
2.09	vs	1.70	w	2.09	100	2.06	100	1.69	20		
1.94	s	1.56	M	1.95	50	1.88	10	1.54	20		
1.73	M	1.34	s	1.75	60	1.72	70	1.34	67		
1.44	w	1.25	w	1.44	60	1.43	40	1.26	20		
		1.21	M					1.20	10		
		1.13	s					1.14	83		

vs: very strong s: strong M: medium w: weak
vw: very weak

Fig.4 Concentration of sulfur near the surface.

も窒化が行なわれていないのは上記事実と一致する。

これに対して $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を混合せしめた浸硫塩浴では 1hr 処理のものにおいてもすでに窒化反応が生じているところからみて、浴中に硫黄化合物が存在すれば NaCNO が急速に生成されたと考えざるを得ない。すなわち、添加せる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ はむしろ NaCN の酸化分解を促進せしめる効果を有するものと考えるのが妥当なようである。このときの反応として

* NaCNO 含有量 15 % 以下の塩浴では溶融直後において窒化能力はない。

ので、この間に所要の NaCNO が浴中に蓄積されると考えると、(1) 式の反応は非常に緩慢である。carrier 塩のみの塩浴で 6 hr 処理した試料において

に関しては浸硫窒化処理も、液体窒化処理も殆んど差がないといえる。しかしこの結果については改めて詳細報告することにした。

2. 浸炭、窒化作用についての検討

X線回折により認められた浸炭（普通の意味の浸炭ではない）窒化作用はつぎの過程で起る。すなわち (2) 式により発生した CO は鉄表面に吸着し、600°C 以下の処理温度では

ただし $(\text{C})_\alpha$ は α -Fe に固溶した炭素

の反応に従い、炭素は α -Fe 中に固溶するも、 α -Fe 中に固溶される炭素量はきわめて小さいので、短時間内に飽和し Fe_3C が表面に形成されるが、これは 600°C 以下の処理温度では安定なため、時間とともにその厚みを増すことになる。定性的にはこの反応は

と書き得る。

一方、鉄表面に吸着した窒素は Fe_4N , Fe_3N , Fe_2N などの窒化物を形成するが、これら鉄の窒化物の生成熱は小さく不安定のため

のごとく分解（一部は未分解のまま Fe_3C , 硫化鉄とともに compound layer を構成する）し、この窒素がさらに内部に

拡散し窒化が進行する。窒化速度は鉄表面における窒化物の生成速度と、鉄中への窒素の拡散恒数に支配されるが、拡散恒数は温度に依存するので、一定温度、一定時間の窒化においては境界窒素濃度を高めることが、窒化に極めて有利となるのは当然であろう。

3. 浸硫層についての検討

つぎに浸硫層の厚さについて検討を行なつてみる。Bramley⁽¹⁵⁾ らの求めた種々の温度における鉄に対する硫黄の拡散恒数より一般式を求めると

$$D = 2.6 \times 10^{-6} \exp(-21600/RT) \quad (8)$$

となる。これは γ -Fe に対する硫黄の拡散恒数であるが、 α -Fe に対してもこのまま成立すると仮定すると、570°C における拡散恒数は $7.26 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり非常に小さな値である。硫黄は α -Fe に対してほとんど固溶限をも

Fig.5 Calculated concentration of sulfur near the surface.

たないので鉄中へ拡散した硫黄は FeS として析出し、さらに窒素と炭素に影響されことなく独立して拡散すると仮定して 570°C × 3

hr 処理における硫黄の濃度分布を計算すると Fig.5 のようになり、浸硫層の厚みは 15 μ 程度である。この数値は X 線回折、X 線マイクロアナライザによる結果とよく一致するので、上述の仮定は大体妥当であると思われる。これ

は Jousett⁽¹⁶⁾ ならびに小川⁽¹⁴⁾ の求めた同一処理条件における浸硫層の厚さの 1/30 (両者の実験は鑄鉄に関するものであるから、実際にはこの値はさらに小さくなるものと思われる) であるが、これは上記 2 者が簡単に顕微鏡組織より浸硫深度を測定したため、窒化層と浸硫層を同一視したことによるものと思われる。

V. 総括

軟鋼 (0.13 % C) に浸硫処理を施して得られた結果を要約すればつぎのとおりである。

(1) NaCN, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を含む塩浴を用いて浸硫処理を行なう場合、添加せる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は NaCN の酸化分解に寄与しその結果浴に窒化能力を賦与する。したがって浸硫処理といえども窒化作用が主体であり、浸硫現象は 2 次的な効果であるにすぎない。

(2) 窒化反応は 500°C ~ 600°C の範囲では抛物線法則に従うが、この場合の速度恒数は温度とともに特異な変化をすることが認められたが、このことは境界窒素濃度が温度とともに変化することを示すものである。

(3) Fe_{1-x}S , FeS なる硫化鉄は Fe_3C , Fe_4N , Fe_3N , Fe_2N などとともに compound layer を構成するが、その大部分は compound layer の表面近くに分布し、硫化皮膜を形成しているようである。しかしその厚みは非常に薄く、例えば 570°C × 3 hr 処理した場合 10 ~ 15 μ 程度である。

(4) 窒化現象からみれば、浴の主成分を NaCNO あるいは KCNO とすれば本実験と同様な効果が得られるものと思われる。

終りに X 線マイクロアナライザによる分析について御援助下さった日本電子株式会社紀本静雄氏ならびに電子回折を実施していただいた当社研究部上原勝景氏に深く感謝する次第である。

(15) A. Bramley, F. W. Haywood, A. T. Cooper, J. T. Watts: Trans. Faraday Soc., **31** (1935), 707.

(16) B. Jousett: Metal Progr., **65** (1954), 76.