計による摩耗コン深サの測定によっても、摩耗量を測定することが可能であることがわかった。

終わりに臨み、本研究費の一部は財団法人軽金属奨学会の研究補助金のご援助によったことを記して、感謝の意を表するしだいである。(1972—2—12 受理)
(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 上田重朋, 小泉宗栄, 軽金属学会第36回春期大会において発表, (1969)
- 2) 小泉宗栄, 蛭川貞美, 上田重朋, 本誌, **19**, 504 (1968)
- 3) 小原 正, アルミニウム表面処理研究調査報告, 第70号, 9月 (1963)
- 4) 精機学会編精密工作便覧, P. 649 (1958, コロナ社)
- 5) 金属の摩耗, 日本金属学会シンポジウム予稿, 昭和40年4月6日
- 6) W. Wiederholt, V. Duffek, A. Vollmer, Z. Korros. und Metallschutz, **18** (Nr. 2), 37~42 (1942), R. B. Mason, C. J. Slunder, Industrial and Engineering Chemistry, **39** (No. 12), 1602~1607 (1947)
- 7) J. Elze, Metall, **9**, No 11/12, 458~65 (1955)
- 8) R. C. Spooner, J. Electrochem. Soc., **102**, 4, 156 (1955)
- 9) A. W. Brace, The Technology of Anodising Aluminium, P. 233 (1968, ROBERT DRAPER LTD)

加熱ふん囲気のダイス鋼表面におよぼす影響

大 友 清 光*

Effects of Furnace Atmosphere on Surface of Die Steel

Kiyomitsu OTOMO

The surface of heat-treated steel has recently been regarded as very important and various atmospheres have widely been applied to its heat-treatments.

In this paper, there are discussed the behavior of furnace gases and the surface of heat-treated die steel by using the gas decomposed from $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ mixture, and H_2 , Ar, etc..

The results obtained were summarized as follows :

- 1) CO_2 content decreased and CH_4 content increased in the atmosphere produced from $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ mixture with the increase in C_6H_6 content of the mixture.
- 2) The gas decomposed from $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ mixture, which contained 1~5% of C_6H_6 , showed carbon potential of 1.2~1.9% at 950~1,050°C,
- 4) The oxide of die steel produced by heat-treatment in the gas decomposed from single CH_3OH was Fe_3O_4 , which was supposed to be produced by H_2O (gas) in the atmosphere.
- 4) The luster of heat-treated die steel also depended upon its roughness.

1. 緒 言

最近、鉄鋼材料の熱処理は従来よりいっそう処理精度が要求される傾向にあり、とくに被処理鋼の表面層の状

態が重視され、これが機械的性質に大きい影響を与える場合も多いと考えられる。したがって熱処理ふん囲気について詳細な検討が必要とされ、被処理鋼に対するふん囲気の炭素平衡および酸化還元平衡は、非常に重要な問題である。しかるに被処理鋼の化学組成によりそれらの平衡は異なり、とくに合金鋼は鋼中の合金元素により、その挙動はいっそう複雑である。

本研究は実用鋼中もっとも炭素濃度が高い冷間加工用

* 東京都立工業技術センター (東京都北区西が丘3—13—10)

The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center

第1図 ガスクロマトグラフによる
CH₃OH·C₆H₆系滴下液 (C₆H₆
1%) の分解ガス組成

第2図 CH₃OH·C₆H₆系滴下液の分解生成
ガス組成に与える C₆H₆添加量の影響
(950°C, ガスクロマトグラフによる)

ダイス鋼について、従来より著者らが研究¹²⁻¹⁴⁾を続けてきた滴下式分解ガスを主体に、ふん囲気の挙動および処理後の表面層について検討を加えたものである。

2. 実験方法

2-1 実験に用いた鋼材材料およびガス

鋼材試料としては、主として JIS に規定された SKD 1 (C: 2.05%, Si: 0.27%, Mn: 0.53%, P: 0.021%, S: 0.007%, Cr: 12.60%) を 20mm×15mm×5mm の形状にて実験に供した。これらは熱処理後に光沢測定, X線回折, X線マイクロアナライザー(以下, XMA と記す) による線分析などの各種の測定に適する寸法形状とした。またふん囲気の平衡炭素濃度の測定にさいしては、厚サ 0.1 mm の軟鋼板 (C: 0.05%, S: 0.019%) を用いた。

ふん囲気の原料としての滴下液は、おもに試薬特級のメタノールにベンゼンを 5% までの範囲で添加したメタノール・ベンゼン系(以下, CH₃OH·C₆H₆系と記す)を用い、一部メタノール・灯油系(以下 CH₃OH·C_mH_n系と記す)をも実験に供した。これらのほかに Ar, H₂, CH₄, CO₂, O₂などを単体もしくは混合した形でふん囲気として使用した。なお希ガス高純度精製装置による精製アルゴンをも用いて実験を行なった。

2-2 実験に用いた装置および実験方法

熱処理にさいしては耐熱鋼マッフルを付属させた縦型 (200mm×200mm×230mm) および横型 (40mmφ×1000mm) の実験炉を用い、炉内のガス組成の検討は赤外線ガス分析計, ガスクロマトグラフ, デューセル型露点計によって行なった。赤外線ガス分析計は CH₄ (0~

3%), CO₂ (0~5%) の 2 点同時記録式で、試料ガスは炉内より直接フィルター, クーラーなどを通してポンプにて装置内に導入して分析を行なった。またガスクロマトグラフによる分析は試料を一度採取したのち、各成分ガスについて絶対検量線法により行なった。

分解ガスの平衡炭素濃度(以下, カーボンポテンシャルと記す)は縦型実験炉において、前記厚サ 0.1mm の軟鋼板を一定時間処理したのち、化学分析(燃焼容量法)によって行なった。

SKD 1 試料は主として横型実験炉にて処理を行なったが、温度 900~1100°C, 滴下量 7~8 ml/min, ガス量 2~3 l/min の条件にて、原則として 30min 加熱後同一ふん囲気中にて強制空冷を行なった。また光沢測定および X線回折の一部の実験においては、ガス定量混合ポンプにより、2 種類のガスを 1% ごとに 1~10% 添加した混合ガスを実験に供した。

3. 実験結果

3-1 CH₃OH·C₆H₆系滴下液の分解ガス組成

第3図 赤外線ガス分析計による CO₂
および CH₄ 量の測定例

第4図 赤外線ガス分析計による $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液の分解ガス中の CO_2 および CH_4 量

供試材の炭素濃度および通常の熱処理条件により、本実験における処理温度を950, 1000, 1050°Cとし、 C_6H_6 1～5%を含む $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液について、分解生成ガス組成の検討を行なった。第1図に C_6H_6 1%を添加した $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系の各温度におけるガスクロマトグラフによる分解ガス組成の測定結果を示す。これらの結果より判断すると、 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系の分解ガス組成は従来の実験結果と同じように、同一滴下液においては温度上昇にともなって H_2 および CO 量はほぼ一定であるが、 CO_2 および CH_4 量はともに減少することが明らかである。

つぎに第2図は950°Cにおける $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液における C_6H_6 添加量の影響についての、ガスクロマトグラフによる検討結果を示したものである。第2図の結果より、 C_6H_6 の添加量の増加につれて CO_2 は減少し、 CH_4 は増加する傾向が確認された。

さらに赤外線ガス分析計による測定例として、各温度における CO_2 および CH_4 量を第3図に示す。第3図の結果からは分析結果と同時に、滴下開始より各ガス成分が安定化するまでの経過、炉温のサイクリングにともなうガス量の変動など炉内ふん囲気の挙動が明らかとなった。

前記のように $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系の分解ガスは、 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 からなる混合ガスであるが、このうち CO_2 および CH_4 は微量成分ではあるが、ふん囲気の性質を大きく左右すると考えられる。そこで第4図に赤外線ガス分析計の測定値の中央値をとって、950～1050°C

第5図 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液の分解ガスのカーボンポテンシャル

における CO_2 および CH_4 量をまとめた結果を示す。この結果から第1図および第2図に示した結果と同様に、温度および C_6H_6 添加量によって CO_2 および CH_4 量が比較的規則的な変化を示し、カーボンポテンシャルの上昇に対して C_6H_6 の添加の有効であることを実証していると考えられる。

3-2 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系のカーボンポテンシャル

薄鋼板を用いて行なった $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液の分解ガスのカーボンポテンシャルの測定結果を第5図に示す。この結果より、 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系のカーボンポテンシャルは1.2～1.9%を示し、供試材の熱処理ふん囲気としてはほぼ満足しうるものと考えられる。しかし実験上2, 3問題となる点が認められた。

まず従来の実験結果と異なり、同一滴下液の分解ガスにおける温度に対するカーボンポテンシャルの傾向が異なることである。すなわち浸炭性ふん囲気においては、同一滴下液の分解ガスは温度上昇にともなって下降するが、本実験においてはほぼ平行もしくは上昇する傾向を示す。またスレーティングによりハク表面に炭素が付着し、そのままの状態では炭素分析値が高くかつバラツキが多かった。第5図の結果はこれらを研磨などによって除去したのち分析した結果である。これらのことから5% C_6H_6 添加の分解ガスは、加熱時のオーステナイトに飽和状態以上のカーボンポテンシャルを有すると考えられる。したがってこのような場合軟鋼板によるカーボンポテンシャルの測定そのものが問題になると考えられる。

上記の問題を検討するために、さらに被処理鋼の切断面について、XMAの線分析によって検討を加えた。第6図に $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_m\text{H}_n$ 系滴下液の分解ガス(C_mH_n 7%添加, カーボンポテンシャル測定値1.5%)中にて950°C 1 h 処理した供試材の測定結果を示す。第6図よ

第6図 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液の分解ガス中にて処理した試料のXMAによる線分析結果 (CH_3OH 93% C_6H_6 7%, 950°C 1h 水冷)

り、被処理鋼の表面層の炭素およびクロム量に大きな変化は認められず、分解ガスのカーボンポテンシャルはほぼ妥当であると推察される。なお線分析結果中の炭素およびクロムの変動は炭化物によるもので、X線回折の結果よりこの場合の炭化物は、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ であることが確認されている。

3-3 被処理鋼の表面層について

一般に、熱処理ふん囲気の酸化還元性を定量的に検討することは困難であるが、本実験においては被処理鋼について光沢測定、X線回折などによって検討を試みた。第1表は横型管状炉にて 1000°C 、30min 加熱したのち強制空冷にした供試材の結果を示す。なおこのさい比較検討のため Ar 、 H_2 についても実験を行なった。

第1表にあげた被処理鋼はまだ金属光沢が残っている状態であったが、そのふん囲気の種類により非常に異なる結果を示した。すなわち不活性ガスであるアルゴン中の被処理鋼は光沢がもっとも良くやや赤味を帯びた着色を示し、還元性ガスである H_2 は着色の面では少なく処理前の状態に近いが光沢は低く表われている。また滴下式分解ガスにおいては、 CH_3OH 100%の被処理試料は灰

第1表 被処理鋼の光沢および表面状態

ふ ん 囲 気		光 沢 度 (%)	表 面 状 態
Ar (未 精 製)		150~165	赤味をおびる
Ar (精 製)		175	
H ₂		30~ 45	強い白色となる
滴 下 式	CH ₃ OH 100%	15~ 20	灰色となる
	1% C ₆ H ₆ 添加	45	
	3% C ₆ H ₆ 添加	20	ややスーティング

第7図 赤外線ガス分析計による CO_2 および CH_4 量におよぼす滴下量の影響

色に着色し光沢は低く、1% C_6H_6 添加によってやや上昇するが、それ以上ではスーティングによりふたたび低下する傾向を示す。なおこのようにカーボンポテンシャルが上昇しすぎると、スーティングにより光沢低下の現象は炭素鋼の実験結果においても認められる。

つぎに、これらの表面層についてX線回折を行なったところ、供試材で通常認められるピーク ($\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, Fe_3C) 以外では、 CH_3OH 100%にて処理した試料にのみわずかに Fe_3O_4 の存在が認められたにとどまった。すなわち供試材の表面層中に他の酸化物 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO , CrO , Cr_2O_3 など) は認められなかった。

4. 考 察

4-1 ガス分析値の変動について

前記第1図および第2図はガスクロマトグラフによる $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 系滴下液の分解ガスの分析結果で、第4図は赤外線ガス分析計による結果である。この両者を詳細に検討すると、若干相違が認められるので、ガスクロマトグラフおよび赤外線ガス分析計による測定誤差、炉内ガスの変動などについて検討を加えた。

ガスクロマトグラフによる分析は一度試料ガスを採取し、分析精度の関係からカラス充テン剤、キャリアガスなどを変えて3条件にて行なったが、分析結果に微量(通常0.3~1.5%)の O_2 および N_2 のピークが認められた。本実験においてはこれらはガス採取および分析操作中における空気混入と推定し、これらを除いて100%に計算し直して分析結果とした。しかしこれらのうち一部は炉内に残留していた可能性も考えられるので、これは測定誤差の一つにあげねばならないであろう。

赤外線ガス分析計においては分析にさいして、 N_2 を主体とした3種の標準ガス(ゼロガス: 100% N_2 , スパンガス: (A) 3.79% CO_2 残り N_2 , (B) 2.47% CH_4 残り N_2)を用いて目盛較正を行なった。しかしながら定量分析においては、本来双極子能率をもっていない N_2 、 H_2 の影響を受けるようである。すなわち本実験においては約65%の H_2 を含むので、 CO_2 の場合測定値の3~6%

第8図 各ふん囲気中にて処理した試料の表面層のX線回折結果

CH₄の場合1～2%の誤差を考慮せねばならない。

さらに炉内ガスそのものも第3図の測定例に示すように、温度制御にともなうサイクリングにより変動をくり返し、その含有量の多いものほど影響は大きい。これに対してガスクロマトグラフの分析ガスの採取は短時間で行なわれるため、変動の範囲内の誤差は防止できない。また第7図に示すように、滴下量によってもその含有量は変化する。なお本実験においては、滴下量は7～9 ml/minになるように調節したが、ある短時間にこの範囲を外れる場合も考えられる。

4-2 酸化性ガスの影響について

前記第1表に示したように、被処理鋼表面はX線回折による検出いかんにかかわらず微量ではあっても酸化物が生成されていると推定される。本実験における酸化性ガスはO₂、H₂O、CO₂であるが、これらガス成分による酸化物の挙動が異なれば熱処理ふん囲気の検討に非常に有利である⁵⁾。そこで定量混合ポンプ、露点計などを用いて不活性ガスであるアルゴンにO₂、H₂O、CO₂を1～2%添加した混合ガス中における高温酸化物を検討した。

第8図に1000°C 30min 各ふん囲気中にて加熱した被処理鋼表面層のX線回折結果を示す。この結果、1% O₂においては灰色に着色し酸化層は厚く、酸化物はほとんどα-Fe₂O₃で占められ、表面を研磨後においてもとくに他の酸化物は認められない。H₂Oによる黒色の酸化物は大半Fe₃O₄からなり、ごく一部FeOの存在も認められる。これに対して2% CO₂は(1%では酸化

第9図 各ふん囲気中にて処理した供試材の表面アラサ

物の検出不能) 緑色がかった酸化層で回折図形からは、Fe₃O₄のみ検出されたが、着色状態から推してCr₂O₃も存在するのではないかと考えられる。

以上の結果から、あまり多くを推察するのは危険ではあるが、ガス分析結果などをも検討すると、第1表のCH₃OH 100%の分解ガスの場合には、少なくともガス中のH₂Oによる酸化物ではないかと推定される。

4-3 光沢に対するふん囲気の影響

本実験における光沢測定結果についても、ふん囲気による相違が明確に表われている。たとえばH₂中にて処理した試料の表面層は酸化物はほとんど生成されないにもかかわらず、光沢は比較的低い。このようなことから表面酸化物の生成、表面の着色などと光沢測定値に直接的な関連を認めることは困難と考えられる。そこで光沢測定における他の因子を検討する目的で、さらにH₂・CH₄系混合ガス(CH₄ 1～5%添加)について実験を行なった。

H₂・CH₄系において、H₂ 100%に対しCH₄の添加はその光沢に若干の影響を与えるが、全般的にアルゴンの光沢より低い傾向は第1表の結果と同様であった。しかしこのさい、前述のように熱処理ふん囲気の還元性を定量的に検討することは困難であるが、本研究においては一つの試みとして、著者が従来より用いてきた光沢測定による数値的な取り扱いを適用したものである^{4)・5)}。すなわち色沢計を用いて鏡面研磨した鋼材試料の熱処理前後の光沢測定値を比較することによって、熱処理ふん囲気の還元性の検討を試みたもので、測定値に絶対的な意味はない。なおこのさいの測定値は色沢計に付属された標準試料を100%としているため、本実験における処理前の鋼材試料の光沢は350～380%を示した。

表面アラサが異なるように観察されたので、これらの測定を行なったが、その結果を第9図に示す。被処理鋼は鏡面研磨を施したので、処理前のアラサは0.1～0.2

μ であったが、第9図より明らかにアルゴン中処理試料より、 $H_2 \cdot CH_4$ 系はアラサが劣り、本実験においてはアラサと光沢度の関連は認められる。なおカタサ測定の結果(HrC65~66)より各試料は焼入硬化された状態で、とくに冷却速度の影響、脱炭現象は認められない。

また表面層の顕微鏡組織の観察の結果、腐食なしで観察可能で、各試料の間に非常に差のあることが認められた。今後さらに詳細な検討の必要があるが、ファセットィング⁶⁾に似た現象とも考えられる。

5. 結 論

実用鋼中もっとも炭素濃度が高い冷間加工用ダイス鋼について、滴下式分解ガス、 H_2 およびアルゴンなどを用いて、ふん囲気の挙動および処理後の表面層について検討を加えた。得られた結果を要約するとつぎの通りである。

- (1) $CH_3OH \cdot C_6H_6$ 系滴下液の分解ガス中の H_2 および CO はほぼ一定であるが、同一温度においては C_6H_6 の添加にともなって CO_2 は減少し、 CH_4 は増加する傾向を示す。また同一滴下液においては温度上昇にともなって CO_2 、 CH_4 ともに減少する。
- (2) C_6H_6 を1~5%添加した滴下液の分解ガスは950~1050°Cにおいて、1.2~1.9%のカーボンポテンシ

ルを示し、ダイス鋼の熱処理ふん囲気として十分利用可能である。

- (3) 被処理鋼表面のX線回折結果よりカーボンポテンシャルの低い(CH_3OH 100%)滴下式分解ガスによる酸化物は、ガス中の H_2O による Fe_3O_4 と推定される。
 - (4) 各種ふん囲気のダイス鋼に対する光沢測定結果によると、アルゴンがもっともすぐれ、 H_2 および滴下式分解ガスは比較的低い値を示す。この理由として、被処理鋼表面のアラサが与える影響が大きいと考えられる。
- 終わりに実験に協力された東海大学生、浜地憲一氏に感謝の意を表します。(1972—2—18 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 小川喜代一、大友清光、日本金属学会誌、**32**, 725 (1968)
- 2) 小川喜代一、大友清光、東京都立工業奨励館報告、**20**, 42 (1969)
- 3) 小川喜代一、大友清光、東京都立工業奨励館報告、**20**, 47 (1969)
- 4) 大友清光、東京都立工業奨励館報告、**22**, 39 (1970)
- 5) 大友清光、本誌、**22**, 221 (1971)
- 6) W. L. Winterbottom and N. A. Gjostein, Acta Metallurgica, **14**, 1041 (1966)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

総合的研究の必要性.....鶴 岡 武(横 浜 国 大)

<研 究>

クエン酸浴からのコバルトメッキを用いた塗飾メッキの耐食性
(不溶性陽極を用いたコバルトメッキによる装飾メッキの耐食性向上に関する研究第6報).....永 井 淑 晴(静 工 試)
他 4 名

クロム拡散メッキのガスタービン翼への応用
(ニッケル基合金に対するクロム拡散メッキの研究 第6報).....原 田 良 夫(三 菱 重 工)
他 2 名

アルミニウム被覆鋼の疲労強度について.....戸 部 省 吾(都 立 大)
他 2 名

塩酸酸性塩化金酸浴による電析金膜の電子顕微鏡観察.....田 辺 良 美(都 立 大)
他 1 名

クロム酸溶液の電解還元で生成するクロム水和酸化皮膜中への
硫酸基の共析
(電解クロム酸処理皮膜の生成に関する研究 第2報).....乾 恒 夫(東 洋 鋼 鉄)
他 1 名

<研究ノート>

プラスチック表面のエッチングによる電気的性質の変化.....長 坂 秀 雄(茨 城 大)
他 1 名

<技 術 解 説>

放射線による塗装のキュアリング.....松 田 龍 夫(中 部 科 学
技術センター)

プリント配線基板の現状と今後の展望(その2).....高 木 清(富 士 通)

公害を少なくするための新しいメッキ技術(その2)
—これからのメッキ技術の進歩の方向—.....小 西 三 郎(阪 工 奨)

塗料・プラスチックの耐候試験(その2)
—試験法と規格—.....大 河 内 輝 義(防 衛 庁)