液態滲炭の滲炭防止に関する研究 *

小 川 喜 代 一 **

山 本 壮 兵 衛 ***

Study on the Protection Method in the Carbo-Nitriding Process of Steel.

Kiyokazu Ogawa and Sobe Yamamoto

In this paper, we studied on the protection methods in the Carbo-Nitriding process of steel, and found that as follows.

1. Using the painting mixture of Al_2O_3 (or SiO_2) and Na_2SiO_3 , plating of Zn, Cu, Ni, and Cr, and Al metallizing process, it was found that using the Al metallizing process was the most effective and reasonable.
2. The utility thickness of the Al metallizing layer was about 1mm., and the protective effect was found when its thickness was more than 1mm.
3. In the investigation on the durability of Carburizing salts in which these protection method were used, it was found that the decay of the salt was not recognized using the Al metallizing method.

1. 緒 言

鉄鋼の表面硬化の一方法として青化塩の高温化学反応を応用した液態滲炭法（別に滲炭窒化法とも呼ばれる）は工業的にも広く用いられ、一般に知られているものである。この方法はNaCNを基剤とする熔融塩を用い、高温で滲炭窒化作用を迅速に行い、鉄鋼表面を硬化せしめるのがその目的であるが、一方この滲炭作用を部分的に阻止する事も工業的には種々要求される事がある。然るに固態滲炭法の場合では銅鍍金を施す事により、比較的簡単にその目的を達しているが、液態滲炭法に於ては之が頗る困難であり、従つて液態滲炭法についての一つの難点として、従来から問題となつていたものである。

本実験ではこの点について数種の防止処理に関する効果並びに之が塩浴に及ぼす影響に就ての研究を行つた。

2. 実験方法

鋼材試料は0.1~0.2% Cの肌焼鋼を用い、その形状は $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ 又は $2 \times 15 \times 50\text{mm}$ の板として用いた。

加熱の方法は内径80mm、高さ200mmの縦型管状爐にガスバーナーを切線状に挿入したガス爐を用い、その中に中性（Alandam質）の坩堝を挿し、之に滲炭性混合塩を熔融した。

実験に用いた滲炭性塩浴は純度90%のNaCN30%に、 BaCl_2 70%を添加した共晶組成のもので、この混合熔融塩は、滲炭層及びその促進性の大きいことが認められている組成であり⁽²⁾、工業的にも広く用いられているものである。処理温度は実用的な温度を考慮して850°C一定とし、鋼材試料はこの温度に於て、1時間間浸漬した後何れも油焼入した。この液態滲炭処理は滲炭と同時に窒化も行われるが、処理温度が850°Cに於ては滲炭の影響が主体となる⁽²⁾。

以上の如き条件に於て、滲炭処理を行う鋼材に、夫々次の様な防止処理を施し、その効果の検討を行つた。

1. Al_2O_3 及び SiO_2 と Na_2SiO_3 を用いたもの
2. Zn, Cu, Ni, Cr, 等の電気鍍金を用いたもの。
3. Al メタリコン法を用いたもの。

尙実験に採用した防止剤が、鍍金の場合を除くと、他は何れも主としてAl系のものを用いたが、滲炭性塩浴の基剤となるCNとAlは相反した作用を有し、Alは鉄炭化物を分解する性質を有するため、表面炭素濃度を低下させるか⁽³⁾、又は滲炭窒化作用を不能にする。なお、塩浴中にAlを熔融すると液の劣化が促進されることが認められており⁽⁴⁾、従つてCNの鋼材に及ぼす反応を阻止する意味でAl系のものについて実験を行つた。

然しながら、Alが前述の如く塩浴中に溶解してCNを消耗せしめるならば、例え防止効果が良好であつても、塩浴自体の劣化も促進される事になる。即ち防止皮膜がAlであるか、又は Al_2O_3 の状態にあるかによつて液の劣

* 昭和28年10月 大阪大会に発表

** 都立工業奨励館 工博

*** 同 上

化が相異なる。従つて此処では鋼材の反応防止を検討すると同時に、塩浴に及ぼす影響についても常に吟味を行つた。

3. Al_2O_3 、及び SiO_2 と Na_2SiO_3 の混合物による防止効果

比較的粒度のそろつた #200~#300の Al_2O_3 5~40%に Na_2SiO_3 を混合して粘土状となし、これを鋼材表面に

1~2mmの厚さに塗付して、乾燥した後に塩浴中に浸漬処理した。

その結果によると、850°C に於ては Na_2SiO_3 が熔融、或は燃焼して、試料面への密着性がなく、主剤となる Al_2O_3 は塩浴中に浮遊して防止効果は全くなかつた。

写真 1~4は Al_2O_3 10, 15, 30 及び 40% を Na_2SiO_3 と混合した場合の組織を示すものであるが、防止性がなく通常の滲炭組織層を示している。

($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{黒糖}$)

写真 1

Al_2O_3 10%

×80

写真 2

Al_2O_3 15%

×80

写真 3

Al_2O_3 30%

×80

写真 4

Al_2O_3 40%

×80

次いでこの防止剤を試料面へ一層強く固着せしめる目的で、之に30%の黒糖を加へその炭化による固着を考えたが、この場合にも Na_2SiO_3 、黒糖共に燃焼して、表面より剝離し、黒糖添加の効果はなく、防止の効果は認められなかつた。

又 Al_2O_3 と SiO_2 とおきかえて同様の実験を行つたが、これも防止剤の試料面への密着性が得られないという事からその結果は同様であつた。

4. Zn, Cu, Ni, Cr 等の電気鍍金による防止効果

前節の結果から密着性の悪い方法には効果の認められない事が明らかになつたので、次に電気鍍金を行つて比較した。鍍金方法は、Cr の直接鍍金が多孔性であつて問題もある為、Zn-Cr (此の場合Zn上へのCr鍍金は一般に析出し難いのであるが、此れは特殊の表面処理によつて良好な析出を得た) についてCrを45°C, 15A/dm²の下に夫々5, 10, 15及び20分行つたもの、及び一般装飾鍍金で行われている Cu-Ni-Cr を、厚さ7.7μ、及びNi-Cu-Ni-Cr のものを12.6μ及び19.2μの厚さに電着して行つた。

これによると、Zn を下地鍍金したものでは塩浴処理温度が850°Cであるため、浸漬中に下地のZnが熔融し、更にCNと反応する結果、Crの剝離を生じ防止効果が認められなかつた。

Cu-Ni-Crの7.7μの厚さのもの、及びNi-Cu-Ni-Crの12.6μ、19.2μの厚さのものの3種についた行つた結果は写真5~7に示す様に、Cu-Ni-Crの9.7μのものは滲炭層の厚さを均一に減少せしめたが

脚註 写真1~4に於て滲炭層は何れもMartensite組織を示しているが濃度の相異が見られるのは冷却速度の影響である。

写真 5 ×80
Cu-Ni-Cr, 8μ

写真 6 ×80
Ni-Cu-Ni-Cr, 12μ

写真 7 ×80
Ni-Cu-Ni-Cr, 19μ

(電気鍍金)

やはり表面は滲炭され、Ni-Cu-Ni-Cr の 12.6μ のものでは部分的に滲炭層が表れる程度となつた。更に 19.2μ のものでは殆んど防止されている事が確認された。この事実よりして、この種の電気鍍金法は、その電着状態、鍍金せる金属の種類等によって影響はされるが、結果的には全体として鍍金層が10μ以上20μ程度の厚さを有するなら、防止効果がある事が認められた。

但し斯様に、単独又は多層鍍金を鋼材に施す事は、実用上も、経済的にも困難が伴い、而もその防止部分が局部的に要求される場合には、これは非常に困難であるか或は不可能であるため、実用性に乏しいものと考えられ

る。

5. Al メタリコンを用いたものの防止効果

第3節の実験の様に Al_2O_3 を用い、且鋼材表面に Al_2O_3 が緊密に附着する方法として更に考察した結果、Al のメタリコン（熔射法）を用いてみた。即ち熔射された Al は熔融のために受ける熱と、熔融状態で空気中を通過するため、その大部分が Al_2O_3 となる事が考えられ、従つて鋼材表面に最も合理的に Al_2O_3 を密着させ得る方法であると推考した。

試料表面に Al メタリコンを夫々約0.2, 0.4, 0.8, 1.0,

写真 8 ×80 ; 0.2mm

写真 9 ×80 ; 0.4mm

写真 10 ×80 ; 0.8mm

(Al メタリコン)

1.2, 1.4mm の厚さに施した後、同様に滲炭性塩浴中に浸漬処理を行つた結果を吟味すると、写真 8~13 に示す様に 0.2mm のものでは滲炭が行われているが、0.4mm 程度から前項の Cu-Ni-Cr の 7.7μ の厚さのものと同程度の部分的防止効果を示し、0.8~1.0mm で充分な防止効果のある事を認め得て、初期の目的を達成する事が出来た。更にこの方法はメタリコンの熔射条件、即ち熔着層の性質を改善する事により、より薄い層であつても防止効果を認め得るものであらうと考えられる。

又この熔着層を熱処理する事により未酸化の Al の Al_2O_3 への変化、又は Al の鋼材面への拡散による拡散層の生成を行い、その防止効果との関連を調べるために $900^\circ C$ 及び $950^\circ C$ に夫々時間焼鈍を行い防止効果を検討したがその拡散層は短時間処理のため極めて微量であつて防止効果は前記のものと変らなかつた。しかも液態滲炭処理としては斯様な高温で加熱処理する事は鋼材中心部の粒成長を促し、特殊の場合以外は好ましくないと考えられる。

6. 各種防止処理が塩浴の耐久力に及ぼす影響

以上行つた各々の防止処理の実用性を塩浴面からも吟味するため、此等の塩浴の劣化に及ぼす影響について検討を行つた。即ち如何に防止効果を認め得ても、之によつて塩浴の劣化が伴う時は実用性に乏しい。また Al_2O_3 は CN と直接反応しないが、 $Al_2O_3 + Na_2O = 2NaAlO_2$ の如き反応により塩浴の粘性を増加し⁽⁶⁾、著しく滲炭性を減少せしめる。特に酸化されない Al が存在し之が滲炭性塩浴に熔融するときは、その塩浴は顕著に劣化する事が

考えられる。従つて夫々の処理による塩浴組成の変化、特に NaCN の濃度の減少について実験を行つた。

実験は先づブランクテストとして該組成の塩浴のみを $850^\circ C$ に 10 時間連続熔融して 1 時間毎に塩浴試料を採取し、CN 量について分析を行い、その結果を第 1 圖に示した。

第 1 圖 各種防止処理が塩浴の劣化に及ぼす影響

次に各々の防止処理を施した鋼材を塩浴中に浸漬し、滲炭防止処理を連続的に行うと共に塩浴試料をも採取して、之を分析し、それ等の結果を第 1 圖に附記して、前記ブランクテストと比較した。

之によると同図に明らかな様に、 Al_2O_3 塗付法及び、Al メタリコン法を用いた場合は塩浴劣化の傾向は殆んど認められず、鍍金したものに於ては何れも劣化の傾向を認めた。特に Zn-Cr の鍍金を施したものは、Zn が熔融して鋼材と共に CN と反応する結果、著しい劣化が観

察され、なおCrも一部反応するものの様で熔融塩が薄緑乃至は薄青色に帯色しているのを認めた。

尙本実験で用いたNaCNの純度は先述の如く90.36%であり、30%添加すると、熔融直後は27%程度となる。

7. 結 言

本報告はNaCNを基剤とする鋼材の液態滲炭処理に於て、その防止法の実験を行い、次の事柄を認めた。

1. Al_2O_3 及び SiO_2 と $NaSiO_3$ の混合物、Zn, Cu, Ni, Cr等の電気鍍金、Alメタリコン等の滲炭防止処理に於いて、Alメタリコン法が最も合理的で効果のある事を知った。
2. Alメタリコンの実用的な厚さは約1mmで、之よ

り以上の場合に効果が認められた。

3. 各種処理に対する塩浴の耐久力についての実験を行つた結果、Alメタリコン法によるも塩浴の劣化は殆んど認められない事を知った。

(昭和28年7月21日受理)

文 献

- (1) 石沢 命知, 鋼の滲炭と窒化 (1934) 45
- (2) 小川喜代一, 日本金属学会誌 B 14 (1950) 12
- (3) 河上 益夫, 東京工大報告 昭和13 No. 7
- (4) 小川喜代一, 日本金属学会 第IV分科会誌
- (5) J.W. Meller, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry 5 p. 288

金属表面上に於ける有機物質の接触角の研究

浅 原 照 三 * 後 藤 健 一 *

Studies on the Contact Angles of Organic Substances on the Metal Surfaces

Teruzo ASAHARA and Ken'ichi GOTO

1. 緒 論

固相液相気相の接触角の研究に就ては、古来幾多の研究が行われているが、接触角が表面張力や界面張力と同様に一つの物性を示す量として、種々の応用が期待されるにも拘らず、未だあまり発達した応用分野が開けていない様に思われる。これはその測定方法に優れた決定的なものがなく、技術的にも装置の点からも取扱いにくい量であり、そればかりでなく、一般に金属のような固体物質の表面は、非常に複雑な相貌を呈するので、測定値の再現性に影響する要因が多く、その為に研究がおかれているのではなからうか？ こうした困難や欠点を解決するには、測定方法の誤差と、環境条件の効果とを統計的に対峙せしめることにより、環境条件や実験方法の制御を行い得て、はじめて測定の方法を確立出来、測定値の再現性を高めうるものであろう。筆者等は、東大永井雄三郎教授を中心とする“金属表面上の有機物質の挙動”と云う総合研究の一環として接触角の研究を担当しており、これは各種金属表面上で、種々の有機物質

が如何なる接触角を呈し、それが表面の状態とどの様な関係にあるかを考察し、同時に直接間接に接触角と相関関係のある諸量を見出すことによつて、例えば、金属表面処理法や、防蝕油の基礎研究等に寄与せしめることを究極の目的としている。この報文にはその一部として、筆者等の考案した測定方式により、アルミニウム、銅、亜鉛、真鍮、鉄等の表面に対する流動パラフィンの接触角を測定した結果を紹介し、今後研究を進める上への糧としたい。

2. 接触角及びその測定

液滴が完全に平滑で水平な固体の表面に接触するとき、それは無限に拡がるか或はある一定限度の広さまでひろがつて液体面と固体面の間に一定の角度を保つて、平衡に到達するかのいずれかであろう。多くの場合実際には、後者が実現されるのであるが、この際、液体と固体の接触点において第1圖のように液面に切線を引き、これと固体面とのなす角を名付けて接触角と云う。所で表面張力の大小によるこの平衡状態は第2圖に示すような幾何学的図形であらわされる。図に示すように液滴の接触円半径を r 、高さを h とすると、接触角 θ は

* 東京大学 生産技術研究所