塩浴室化に関する理論的検討とその迅速化

小 川 喜 代 一*

Theoretical Inspection of Nitriding in The Salt Bath and Its Rapid Nitriding

Kiyokazu OGAWA*

Nitriding of steel is an excellent method having many advantageous features, but it has a great defect to take a long time.

In this study the author performed the rapid nitriding method with molten salt. First, the nature of nitriding bath was theoretically inspected, many preliminary experiments were done, and the reasonable nitriding salt bath and the condition of its treatment were investigated.

The principal composition of the salt bath was NaCNO , and to this are added neutral salt and basic salt for the purpose of stabilized bath and the suitable melting point for treating temperature was obtained.

For the experimental specimen, 13-Cr steel, 18-8 stainless steel, case hardened Cr-Mo and standard nitriding steel were used. Their hardness was high, the grade being Hv 1000-1200, except Cr-Mo case hardening steel, and great difference in hardness was not observed in the nitriding layer, treated for over 2 hours at 510°C . Moreover, the backward test of the salt bath, was carried out examining the stabilization of the salt in use. From the result, it can be said that their nitriding hardness is very stable as of industrial utility.

By this study, it is clarified that the salt bath performs sufficiently the primary role of the rapid nitriding method.

In comparison with the old gas nitriding method with NH_3 , the cause of promotion in the nitriding was also investigated.

It is considered that there are many factors, but the main reasons for good nitriding are two; one is the rich existence of nascent N° in the bath at treating temperature, and the other is the pressure inflicted by the viscosity of salt on the surface of treated steel in the salt bath.

So, it may be concluded that the rapid nitriding by salt can be done at the same treating temperature as that of nitriding by gas.

1. 緒 言

窒化法は古くから行われている表面硬化法の一つであって、1923年 A. Fry によりその実用化が促進された。窒化処理によると鋼の耐食性を増し、耐熱、耐摩耗性であることが広く知られている。なおこの処理法はきわめて低温の $\alpha\text{-Fe}$ 界域で行われるために、直接的な熱処理ヒズミを生ずることなく、しかも高温硬度を安定に保ち得ることも大きな特徴であるといえる。このように多くの優れた点を持つ方法であるが、その最大の欠点は処理に長時間を要することであって、従来の NH_3 を分解させるガス窒化法においては、50 hr 以上 70 hr 程度の処

理時間を必要とした。

本研究の目的は、窒化法による特徴を生かすとともに、その処理時間をできるだけ短縮させることを主眼としたもので、塩浴による迅速窒化法について研究を行った。しかしながら塩浴室化に関しては Kinzel および Egan ら¹⁾の研究もあり、著者もすでに²⁾ CaCN_2 の強制分解法による報告を行っている。しかしこれらの方法はいずれも複雑な現象を伴うため工業的には、十分満足するものとはいえない。しかるに最近わが国においても米国の現状に刺激されて、窒化処理に必要な無機薬品の工業的製造が可能となり、塩浴室化に関する問題は急速に新しい分野が開け、本研究の結果によると初期の目的に添い得ることが確認されるに至った。ここでは迅速化に関連する理論的検討とその実験結果を記述する。

* 東京都立工業奨励館（港区芝海岸通）
Tokyo Metropolitan Industrial Research
Institute

2. 塩浴室化の理論的検討

従来 NH_3 によるガス窒化法は $\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H} + \text{N}$ なる反応に基づいて行われる。すなわち鉄の表面で接触分解した際に生ずる発生機窒素が、鋼材中の含有元素と化合して窒化物を造り、これが時間とともに内部に拡散して窒化層を形成する。したがって安定な窒化物を造るためには Al, Cr, Ti, V などの元素を含有する合金鋼であることが望ましく、炭素鋼, Ni, Co などにおいては硬化しない。すなわち標準窒化鋼としては一般に Al-Cr-Mo の合金鋼が用いられるものであり、Al によってはいちじるしい硬度が得られ、Cr によって窒化層が増進され、Mo はその機械加工性を容易にするといわれている。鉄と窒素との化合物は面心立方格子の Fe_4N (5.9%N) と、稠密六方格子の Fe_2N の2種で鉄と化合する窒素の最高量は 11.1% である。

塩浴室化法によるも窒化物その他に関しては、従来のガス窒化とほとんど変りないが、本研究の主目的である迅速窒化に応ずるためには塩浴の性質がきわめて重要な事柄となり、結論的には窒化の処理温度において浴性が安定で、しかも一定反応速度で原子状窒素を生成する浴であることが望ましいものと信じ以下のような考察を行った。Kinzel および Egan によると NaCN ならびに KCN の共晶組成の塩浴が用いられたが、1936 年以降各国とも KCN は完全に NaCN に置き換えられて、現在入手が困難であり、なおこれら塩浴はたとえ共晶組成といえども酸化変質が顕著に行われ、さらに蒸気圧がすこぶる大きいために浴性がきわめて不安定である。しかしながらいづれにしても合金鋼に窒素が反応して窒化がなされるものであるために、窒化塩浴の主体はシアン化合物系によることはまぬがれない。

シアン化塩の反応は (1) および (2) 式に示すように、高温において酸化するとシアン酸塩に変化するが、このシアン酸塩は比較的低温でふたたび分解して (3) ~ (5) 式に従って CO または N を生成するもので、これに関しては Drucker および Henglein³⁾ らもこれを認めている。なお比較的低温での処理、すなわち本研究における塩浴室化に際しては主として (4) 式の反応に従うものであることを著者は確認している。Morrison および Gill によると、シアン化塩は高温で酸化されてシアン酸塩に変化し、これは大気中の酸素と反応し (5) 式によるものとしている。いづれにしても塩浴の主成分となるシアン化塩

は高温酸化してシアン酸塩を生じ、このものは比較的低温で分解して発生期の N を生じて窒化が行われることは事実である。したがって著者は窒化処理に対して NaCN (融点 563.7°C) よりも反応の一段階少ない NaCNO (融点 532°C) が得られれば、塩浴室化は容易となることを信じ、さらにこれを安定化するために浴性の検討を行った結果、つぎの3つの条件を満足する塩浴組成でなければならないことを認めた。

すなわち (i) 窒化の合理的処理温度とされる 500°C 前後において発生機 N° を豊富に生成し得るものであること、他の1つは (ii) 混合塩浴組成の融点、窒化の処理温度より 50~60°C 低温であることが要求され、これは (i) の条件をみたすためにも必要である。さらに (iii) 窒化処理の温度において安定な性質を持つ塩浴でなければならないことなどである。

本実験で塩浴組成に関する研究については、まず 15 種類の各種共晶組成の混合塩を熱分析法によって分析を行い、多くの実験結果から適当と思われる塩浴組成を定めた。これによると2つの系のものがいずれも溶融温度 460°C 前後であって、前述の条件をみたすものであることを知った。すなわち NaCNO-KCl-Na₂CO₃ 系、および NaCNO-NaCl-Na₂CO₃ の3元系がそれである。しかしながら種々予備実験の結果によると、塩浴室化は主として上述の (4) 式に示す化学反応を基として行われるもので、NaCNO の分解による発生機窒素に依存するため、塩浴を真空中で溶融した場合、または中性雰囲気中で処理した場合は NaCNO の分解が不活発となつて事実上窒化処理は不能となる。たとえば塩浴表面を乾燥した窒素ガスでおおい、大気中の酸素ならびに水分と塩浴との反応を阻止した状態の下においては窒化層は生成されず硬度も上昇しないことが認められた。すなわち塩浴室化は大気中において施行することが要求され、NaCNO の分解の促進されることが必要である。

さらに窒化法の処理条件と、窒化層の性質に関してはつぎのような事実が認められている。第1図の横軸は窒

第1図 窒化層と最高硬さの関係

化の処理温度、縦軸に窒化硬度ならびに窒化層の大きさを示すもので、いま窒化の処理温度が高温度に及ぶと、窒化層の生成はほぼ比例的に増大するが、反面その窒化硬度としては激減することである。図は Thompson⁵⁾ の結果であり、ガス窒化の例であるが、本研究における塩浴窒化についても同様な傾向であることを知った。したがって窒化の処理温度は、常にこの両曲線の性質を考慮に入れて各国とも 500°C 程度の温度が採用されるものであり、より高温側に移行すると窒化硬度が減少し、低温側においては単位時間当りに生成する窒化層がより減少することとなる。なお本研究の塩浴窒化によると、その実験結果から 510~515°C が最も適当であることを知ったが、換言するとこの温度において N° の生成が活発化することを示すものと言える。

3. 実験結果の一例

いろいろ予備実験の結果から合理性の認められる因子を考慮して、各種鋼材に窒化処理を施したが、その一例を第1表に示してみる。窒化鋼としての標準鋼材は前述のように、Al, Cr, Mo の合金鋼が使用されるが、Ti, V などの含有合金も硬度の高い安定な窒化物を造ることが知られている。しかし本実験においては 13Cr, 18-8 ステンレス鋼, Cr-Mo 肌焼鋼および標準窒化鋼などについて実験を行った。なお一般に窒化鋼はその前処理として、調質処理を施し Sorbite 組織としたのち窒化処理を施すことが普通であるが、ここにおいては工業的な考えからそのほとんどが前処理を省略し直接窒化を行ってみた。

第1表 各種鋼材の窒化処理例

鋼 種	塩浴組成	処理温度(°C)	処理時間(hr)	硬度(V.H.N.)	摘 要
13Cr鋼	A	510°	2	986	前処理なし
"	"	"	5	1,092	
"	"	"	6.5	1,126	
13Cr鋼	B	510°	2	1,157	900°C-油焼入 600°C-1hr 焼戻
"	"	"	5	1,180	
"	"	"	6.5	1,179	
18-8 ステンレス 鋼	B	510°	5	1,118	前処理なし
"	"	"	6.5	1,166	
Cr-Mo 肌焼鋼	B	510°	2	562	Pearlite
"	"	"	5	569	
"	"	"	6.5	591	
窒化 鋼	B	510°	2	1,002	Sorbite化 せず
"	"	"	5	1,100	

塩浴組成 A : NaCNO-NaCl-Na₂CO₃ B : NaCNO-KCl-Na₂CO₃

試 料 : 13Cr ステンレス鋼

塩浴組成 : B

処理条件 : 510°C-2 hr

第2図 窒化塩浴の劣化試験

この結果によると、13Cr 鋼, 18-8 ステンレス鋼および標準窒化鋼などの窒化硬度はほとんど大差なく、また塩浴組成による差異も認められず、いずれも短時間にいちじるしい硬度を示すことを知った。しかし 13Cr 鋼に一例を示すように、前処理としての調質を行った場合は硬度分布がより均一であり、また一面部品の機械加工による加工応力も除かれるために、前処理することが望ましいものといえる。また表に示す硬度値は micro-Vickers 硬度計 500 g 荷重によって測定された値であって、処理時間が異なる場合も表面硬度としては大差がない。ただしこれらの鋼材中 Cr-Mo 肌焼鋼のみは含有 Cr 量がわずかなためか低い硬度を示した。これら試料の窒化層の生成は、2 hr 処理のものが 0.05 mm, 5 hr 処理で 0.08 mm, [6.5 hr 処理によって約 0.1 mm の窒化層が得られ、ほぼ処理時間に比例的であった。すなわち拡散恒数は処理温度によって決定され、低温処理の窒化法にお

ける拡散層はわずかであるが、窒化法は多くの場合工業的にも研摩加工後に施すことが普通であり、バフ程度の仕上代で十分であることが考えられ、窒化層をいちじるしく求める場合は一般に少ないものと思われる。

つぎに塩浴の安定度を吟味するために、窒化塩浴の劣化試験を行ってみた。第2図はその結果を示すものであって、まず新浴を溶融し 510°C 一定に保持し、試料には 13Cr 鋼を用いて各 2 hr ずつの処理を行い、新浴を補給することなく連日これを繰返し処理した。すなわち 1 日 3 回宛処理を行い夜間は溶融炉の運転を休止して実状に近い条件のもとに浴の劣化傾向を

吟味したものである。これによると2つの興味ある現象が認められ、その1つは連日処理された窒化硬度が斜線で示すように漸減すること、他の1つは炉の運転を休止して、翌日ふたたび処理を行う場合は浴の窒化活性が回復されていちじるしい硬度が得られる現象である。すなわち図に明らかなように、窒化処理による硬度の変化は連日デグザグ傾向に示され、4日目に至って Hv 850 程度に減少することを知った。たとえば第1日目の新浴による窒化硬度は、初めが Hv 1023、つぎの 2 hr 処理においては Hv 1030 の硬度を示し、3 回目は Hv 920 に減少した。第2日目より第4日目まではまったく同様の傾向で最初の処理においては硬度高く、次第に漸減し3回目は最も低下して連日これを繰返し変化することを認めた。

この現象はいろいろの因子によるものと思うが、主な理由はシアン酸塩の分解が処理温度において、比較的緩慢に行われることが考え得ることと、さらに塩浴は休止期間中に大気中の酸素または水分を吸湿してふたたび分解能が促進されるためであろうと信じられる。これらの結果から考察すると、窒化硬度として実用性を保つ範囲内においてはきわめて安定であることを知った。

上述の実験結果によると、本研究における塩浴窒化はきわめて短時間に顕著な硬度を示すものであり、工業化の容易であることをも知ったが、ここではその理由について少しく究明してみる。

一般に NH_3 の分解によるガス窒化処理において、所定の窒化硬度を得るためにすこぶる長時間を要することはすでに述べたとおりであるが、この原因に関しては多くの事柄が考えられる。しかし主要な因子としては窒化に有効に関与する N° がきわめて少ないことであろう。すなわちガス窒化処理においては、炉から排出されるガス組成として 80~85% の未反応の NH_3 を含む程度の流速で NH_3 を炉中で通過させている。しかも残り 15~20% の NH_3 も窒化処理に全部有効に作用するわけでもない。 NH_3 が鋼材表面において接触分解した原子状の N のみが窒化として有効に拡散されるものであって、鋼材表面以外で分解した発生機の窒素は 500°C 前後の炉内においてはただちに分子状の N_2 に変化して、ただ単に排出されるものである。

換言すると鋼に N を拡散せしめることが窒化処理であるならば NH_3 の分解によらずボンベの窒素を添加する

ことがより簡単であるが、それでは不可能である。何故ならばこれらの窒素はいずれも分子状の N_2 であって、このものは Fe に飽和せしめた状態においても理論上 0.0005% の窒素を含むのみですこぶる微弱であり、その窒化処理は実用性がない。したがって窒化の処理温度において分解する NH_3 が用いられ、発生機の N が導ばれるわけである。

しかるに塩浴窒化によると、きわめて短時間にいちじるしい硬度を得ることを知ったが、その主要な理由に2つの事柄が考えられる。1つはシアン酸塩が塩浴中で漸次分解されて発生機窒素 N° を豊富に保持することであり、他の1つは塩浴中に浸せきされた鋼材表面は、塩浴の粘性による圧力を受けるために同一処理温度によるも急速に窒化が促進され得るものと信じられる。

4. 結 論

本研究はまず塩浴窒化に関して理論的検討を行い、その結果から塩浴窒化に合理性の認められる処理条件を選定し、多くの実験を行った。すなわちシアン酸塩を主体とする混合塩浴を実験的に求めたが、その融点は約 460°C であった。これによると窒化温度 510°C の下において、きわめて短時間にいちじるしい硬度を持つ窒化層の得られることを認めた。しかしてその理由の主なるものは、浴中に発生機の N° を豊富に保持することであり、しかも塩浴処理であるために被処理鋼材の表面には、浴の粘性による圧力が加わるためであろうことを知った。なおこれらに関するガス窒化法とその窒化機構における相違を述べたものである。

(本稿は1958年6月13日、本協会研究発表大会にて発表のもの) (1958. 7. 3 受理)

文 献

- (1) A. B. Kinzel & J. J. Egan, Trans. Amer. Soc. Steel Treat, 16 (1929)
- (2) 小川, 日本金属学会誌, 12, 4, B-14 (1950)
- (3) Drucker & Henglein, Z. Phys. Chem., 437 (1931)
- (4) Morrison & Gill, Trans. Am. Soc. Metals, 27, 935 (1939)
- (5) M. R. Thompson, Trans. Am. Electrochem. Soc., 60, 35 (1931)