

復炭に関する研究(II)

(變成都市ガスによる復炭について)

(昭和27年4月本會講演大會にて講演)

岡本正三*・白井直人**

ON THE CARBON-RESTORATION OF STEELS (II)

(Cementation by the modified Town Gas)

Masazo Okamoto, Dr Eng., & Naoto Shirai

Synopsis:

The various decarburized layers resulted from different decarburizing treatments were carburized in the modified town gas, and following results were obtained:

(1) The carburizing power of the modified gas containing CO 20%, CH₄ 5%, H₂ 54% and N₂ 20%, was weaker than that of charcoal+BaCO₃ 20%. In the carbon restoration by the modified gas as well as by the common solid carburizer, both depth and amount of carburization were larger in specimens of non-oxidizing decarburization than those in specimens of oxidizing decarburization.

(2) In the carbon restoration by the modified gas, the carburization was not accompanied with the oxidation as in the case of the common solid carburizer.

(3) In the carbon restoration by the modified gas, both depth and amount carburization in specimens of oxidizing decarburization approached to those of non-oxidizing decarburization specimens with the increase of the carburizing time. It was presumably explained by the fact that carburization of the decarburized layer formed by the oxidizing decarburization was accompanied by reduction of the oxygen in the decarburized layer and the diffusion of carbon through these layers becomes easier.

I. 緒 言

前に固態滲炭剤による復炭について述べたが、次には復炭方法を變へてガス滲炭による場合について考察した。即ち前記4通りの酸化及び無酸化脱炭處理を施した試料を氣體滲炭剤として都市ガスを用いて滲炭を行つた。その組成は大體次の如きものである。

CO₂ 3.5% CmHn 2.6% N₂ 27.4%

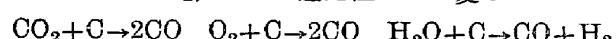
CO 13.7% CH₄ 16.8%

O₂ 2.4% H₂ 33.6%

先づ都市ガスをそのまま用いて加熱した所各試料とも重量減少を示し明かに脱炭したこと示した。これは都市ガス中に含まれる酸化成分 CO₂, O₂, H₂O によるもので鋼の酸化によるものであるが、また D. S. Laidler 及び J. Taylor¹⁾ 氏によれば、これらのガスがある場合は滲炭を妨礙しあつ滲炭が均一に行われないことを報告している。何れにしても都市ガスを使って滲炭を行うにはこれらの有害ガスを除去することが必要で、それには

Darrah²⁾ 氏は滲炭温度よりも高い温度でガスを豫熱することが有効であると述べている。

都市ガスを木炭塊の中で 1050°~1100°C に加熱して平衡に達せしめれば主として次の反応により、これら酸化性のガスは H₂, CO の還元性ガスに變る。



そこで本研究では都市ガスを 1050°~1100°C に加熱した木炭塊中を通すことによつて酸化成分を除去した後各種脱炭試料の滲炭を行つてその復炭現象を明らかにした。

II. 試料と實驗方法

第1報に報告した各種の脱炭試料を 1050°~1100°C に加熱した木炭塊中を通すことによつて得た都市ガスよりの變成ガスにより、流量 80c.c./min で、1000°C—2 時間及び 1000°C—15 時間滲炭を行い、その復炭層の性状

* 東京工業大學教授工博 ** 同. 工

を詳細に追究した。この変成ガスの組成は略次の如くである。

$\text{CO}_2 \sim 0.5\%$ $\text{CH}_4 \sim 5\%$ $\text{H}_2\text{O} \sim 0.5\%$

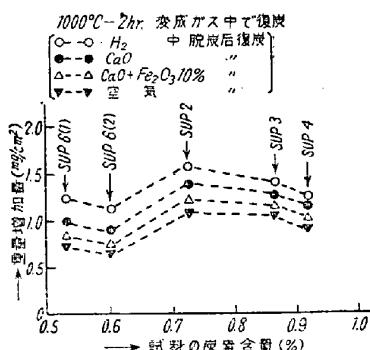
$\text{CO} \sim 20\%$ $\text{H}_2 \sim 54\%$

$\text{O}_2 \sim 0\%$ $\text{N}_2 \sim 20\%$

なほ、本研究は滲炭現象の本性を探究するのを目的とするから、材料に對しては稍過熱とみられる温度の1000°Cを選んで長時間滲炭を行つたのであつて、かゝる高温度に於ける長時間の加熱が材質を過熱によつて劣化することについては別問題としてこゝにはとりあげない。

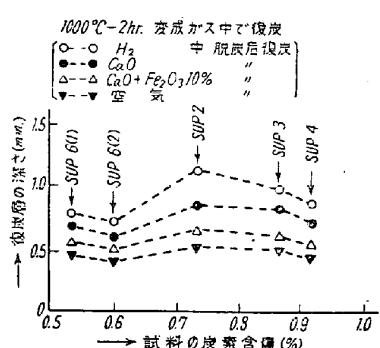
III. 實驗結果とその考察

(1) 1000°C—2時間の復炭處理に關する實驗結果

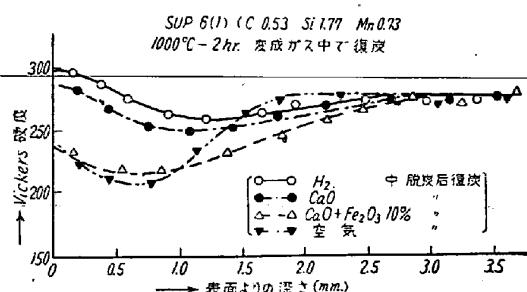


第1圖 復炭による各種試料の重量増加量

復炭處理による各試料の重量増加量は第1圖に示す如くである。重量増加量は BaCO_3 を含む固態滲炭剤の場合と同じく、一般に無酸化脱炭處理の試料ほど重量増加量大きく、空中脱炭試料は最も重量が少ない。また復炭層の深さも第2圖に示す如く、重量増加量と全く同様の傾向を示し無酸化性の脱炭試料ほど復炭層が深くなつている。また一般に炭素鋼の方が Si-Mn 鋼よりも復炭層の深さ、重量増加量ともに大きくなつてゐる。しかしこゝに用いたガスは一般に BaCO_3 を含む固態滲炭剤よりも滲炭力弱く、同一處理によつても前者による方が復炭層の深さ、重量増加量ともに小さい。



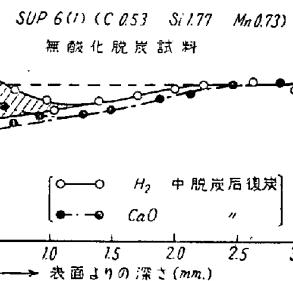
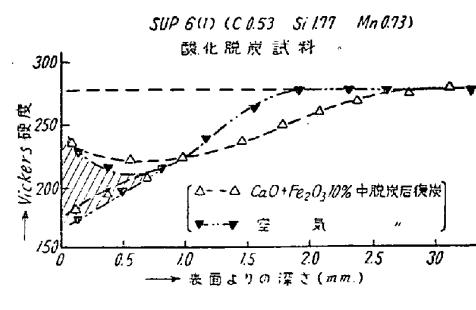
第2圖 復炭による各種試料の復炭層の深さ



第3圖 變成ガスによる復炭に於ける復炭層の硬度變化

復炭處理試料の復炭層の硬度變化の一例を第3圖に示す。一般に無酸化脱炭試料は酸化脱炭試料よりも硬度回復が容易で、表面硬度は略脱炭前の硬度に迄回復しているが、酸化脱炭試料の表面硬度は脱炭前の硬度に比し著しく低く脱炭層の影響が顯著に現われている。

(2) 1000°C—2時間復炭結果の考察



第4圖 復炭による硬度變化と脱炭層の關係

第4圖に示す様に、復炭試料の復炭層の硬度變化を脱炭層の硬度變化と對照すれば復炭處理による影響が一層明瞭になる。同圖中に示す斜線部分の面積即ち復炭による試料断面の全硬度增加量 (ΔH) が滲炭量に相當し、これは復炭層の深さと復炭による表面硬度の增加量との積に比例する數値として表わすことができる。復炭處理による表面硬度の增加量を SUP6(1), SUP4について求めれば第1表の如くになる。

第1表 復炭處理による表面硬度の增加量

脱炭法 試料	H_2 脱炭	CaO 中脱炭	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 10% 中脱炭	空 中脱炭
SUP 4	55	60	65	70
SUP6(1)	50	50	55	55

第2表 復炭による硬度増加量(ΔH)と重量増加量(ΔW)との関係(1000°C-2hr 復炭)

試 料	脱炭法	重量増加量 $\Delta W(\text{mg}/\text{cm}^2)$	硬度増加量 ΔH	滲炭量 (mg/cm^2)	$\Delta H/\Delta W$	固態滲炭剤の場合の $\Delta H/\Delta W$
SUP 4	H ₂ 中脱炭	1.30	45	$1.0 \times 45/35 = 1.28$	34	27
	空中脱炭	1.00	35			
SUP 6(1)	H ₂ 中脱炭	1.20	40	$0.75 \times 40/25 = 1.20$	33	26
	空中脱炭	0.75	25			

これによれば、酸化脱炭試料では復炭處理による表面硬度の増加量は無酸化脱炭試料のそれよりも大きい。しかし、復炭層の深さは第2図からも判る様に無酸化脱炭試料の方が一般に酸化脱炭試料よりも深い。即ち、この變成ガスによる復炭處理の場合も BaCO₃ を含む固態滲炭剤による復炭の場合と同じく、酸化脱炭試料は復炭層は浅いが表面硬度の増加量は大きく、従つて炭素は表面に集積し易くなっている。無酸化脱炭試料は表面硬度の増加量は少いが復炭層が深く、よく炭素の擴散が行われたことを示している。

次に、各種脱炭試料断面の復炭による硬度増加量 ΔH を紙片法により面積として求め、これを復炭による重量増加量 ΔW と共に示すと第2表の如くになる。この表より判る如く、各試料とも H₂ 中及び空中脱炭試料の ΔH 、 ΔW の比が略等しいことが判る。例えば SUP4 の空中及び H₂ 中脱炭試料の ΔH の比は 35 : 45 で前者の ΔW は 1.0 mg/cm² であるから、H₂ 中脱炭試料の ΔW は $1.0 \times 45/35 = 1.28 \text{ mg}/\text{cm}^2$ となり實測値と略一致する。これは、固態滲炭剤による復炭の場合の如く無酸化脱炭試料に對して滲炭と同時に酸化が起ることのないためと思われる。

また、 $\Delta H/\Delta W$ の値を求めれば、各試料とも略等しい値を示してをり、固態滲炭剤の場合の如く脱炭處理によつてその値が著しく異なるということがない。固態滲炭剤による復炭の場合の $\Delta H/\Delta W$ の値を示すと、右端に見る如く、一般に無酸化脱炭試料の $\Delta H/\Delta W$ は酸化脱炭試料のそれよりも低くなつてをり、Si-Mn 鋼に於いて特に著しい。

滲炭と同時に酸化の起る様な滲炭剤の場合には、復炭處理による總重量増加量 ΔW は、滲炭による重量増加量 ΔW_c と、酸化による重量増加量 ΔW_o との和となる。また硬度増加量 ΔH は滲炭による硬度増加量 ΔH_c と酸化による硬度増加量 ΔH_o との和と考えられる。然るに ΔH_o は微少で ΔH_c に對して無視しうると考えられるから $\Delta H/\Delta W$ は結局次の如くなる。

$$\Delta H/\Delta W = \frac{\Delta H_c + \Delta H_o}{\Delta W_c + \Delta W_o}$$

$$\therefore \frac{\Delta H_c}{\Delta W_c + \Delta W_o} \quad (\because H_o = 0)$$

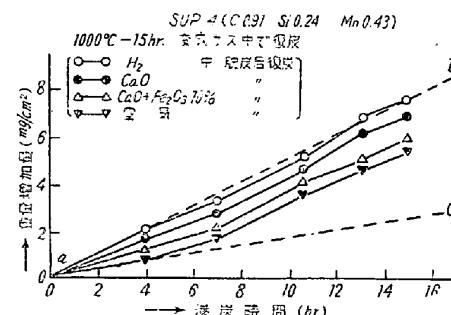
従つて酸化性の滲炭處理の場合ほど $\Delta H/\Delta W$ の値は小さくなり、逆に還元性の滲炭處理の場合は $\Delta W \leq 0$ となるから $\Delta H/\Delta W$ の値は大きくなるものと考えよとい。

故にこの表より、ガス滲炭剤の方が固態滲炭剤よりも酸化性の少いことが判る。このガス滲炭剤が還元作用を有するか否かについては後の項で考察することにする。

(3) 1000°C-15 時間の復炭處理に關する實驗結果

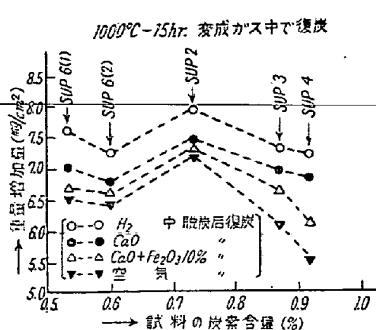
H₂, CH₄, CO を主成分とした還元性のガス中で 1000°C-2 時間滲炭した場合、酸化脱炭試料は BaCO₃ を含む固態滲炭剤による復炭の場合と同じく、硬度回復が困難で餘り表面性質の改善をみなかつたが、これは處理時間が短い上滲炭力が弱いので、さらに長時間滲炭して酸化脱炭試料への影響を一層明瞭にするために、流量 80 c.c./min で 1000°C-15 時間加熱した。

各種脱炭試料が時間の経過と共にどの様な重量變化を示すかをみると、略 3 時間間隔で試料の重量を測定した。その結果は第5圖に示す様に、重量増加量は初めか

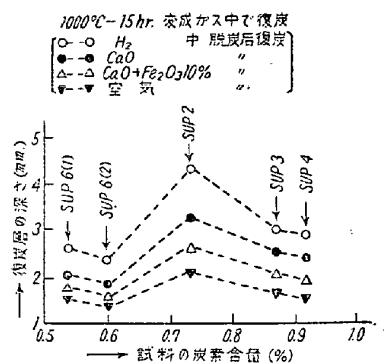


第5圖 變成ガス滲炭による滲炭時間と重量増加量

ら無酸化脱炭試料が一般に大で、これは處理時間が長くなつても變らない。故に各種脱炭試料の重量變化曲線は最後まで平行して交叉しない。15時間後の各試料の重量増加量を第6圖に、また復炭層の深さを第7圖に示す。これより判る如く、無酸化脱炭試料は復炭層の深さ、重量増加量共に大きく、これに比して酸化脱炭試料は復炭層の深さも浅く重量増加量も少い。これによれば H₂, CH₄,



第6図 變成ガス滲炭による各種試料の重量變化



第7図 變成ガス滲炭による各種試料の復炭層の深さ

CO等の混合ガスによる還元作用が殆んど行われなかつたものの様にみえる。たとえ表面近くの酸化脱炭層はこれらのガスによつて還元されたとしても内部に迄は未だ及んでいないものと思われる。この點に關してはさらに後の項で考察することにする。復炭層の硬度變化の測定結果(圖は略す)によれば、長時間の滲炭により酸化脱炭試料も完全に硬度が回復し、脱炭層の影響は全くみられない。しかし無酸化脱炭試料は酸化脱炭試料に比しかなり内部迄滲炭を受け硬度が増加している。

(4) 1000°C-15時間復炭結果の考察及び $BaCO_3$ を含む固態滲炭剤との比較

酸化脱炭試料、無酸化脱炭試料について復炭層と脱炭層との硬度變化を測り、これより表面硬度の増加量及び復炭層の深さを求める第3表の様になる。

これからもわかる様に、表面硬度の増加量は酸化脱炭試料が大きく、無酸化脱炭試料ほど小さくなつてゐる。

第3表 SUP6(1) の復炭による表面硬度の増加量及び復炭層の深さ

脱炭法	H_2 中脱炭	CaO 中脱炭	$CaO+Fe_2O_3$ 10% 中脱炭	空中中脱炭
表面硬度の増加量	200	215	255	255
復炭層の深さ	2.8mm	2.3mm	2.0mm	1.7mm

また復炭層の深さは酸化脱炭試料の方が無酸化脱炭試料よりも著しく小さい。これからも無酸化脱炭試料は炭素の擴散が容易であるのに反し、酸化脱炭試料は炭素の擴散が困難なため表面に炭素が集積し易いことがわかる。

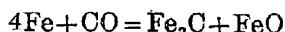
第2表に示したのと同様に、1000°C-15時間ガス滲炭した場合の復炭による試料断面の硬度増加量 ΔH と重量増加量 ΔW 及びその比 $\Delta H/\Delta W$ をSUP6(1)について示すと第4表の如くになる。

第2表に於いて既に述べた如く、滲炭と同時に酸化の起る場合は $\Delta H/\Delta W$ の値は小さくなり、酸化が起らないかまたは還元作用のある場合はその値は大きくなる。然るにこの表よりわかる如く、 H_2 中及び空中脱炭試料の $\Delta H/\Delta W$ の値は略等しくなつてゐる。表の右端に見る如く、固態滲炭剤による復炭の場合の様に著しくその値が異なることがない。また、その値は固態滲炭剤による復炭の場合の $\Delta H/\Delta W$ の値より遙かに大きく、1000°C-2時間ガス滲炭した場合よりもやゝ大きくなっている。また、 ΔH の比より H_2 中脱炭試料の滲炭量を求めれば重量増加量とほぼ一致していることがわかる。即ち、表に示す如く、 H_2 中及び空中脱炭試料の ΔH の比は 255:220 で前者の ΔW は 6.55 mg/cm^2 であるから H_2 中脱炭試料のそれは $6.55 \times 255/220 = 7.52 \text{ mg/cm}^2$ となり實測値と略一致する。 $BaCO_3$ を含む固態滲炭剤による復炭の場合は無酸化脱炭試料の重量増加量は滲炭量よりも大きくなる。固態滲炭剤の場合は CO_2 , O_2 , H_2O の如き酸化成分が含まれるために僅か乍ら無酸化脱炭試料が酸化されることが考えられる。木炭粉末と $BaCO_3$ との混合物の中で鋼を滲炭する場合、滲炭と同時に酸化が起り、鋼が酸素を吸収することを

第4表 SUP6(1) の復炭による硬度増加量 (ΔH) と重量増加量 (ΔW) との関係
(1000°C-15時間ガス滲炭)

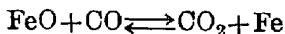
脱炭處理法	重量増加量 ΔW (mg/cm^2)	硬度増加量, ΔH	滲炭量 (mg/cm^2)	$1000^\circ\text{C}\cdot2\text{hr}$		$1000^\circ\text{C}\cdot2\text{hr}$	
				$\Delta H/\Delta W$	ガス滲炭 $\Delta H/\Delta W$	$\Delta H/\Delta W$	固態滲炭 $\Delta H/\Delta W$
H_2 中脱炭	7.55	255	$6.55 \times 255/220 = 7.52$	34	33	26	
空中脱炭	6.55	220	6.55	34	33	32	

Grossmann³⁾ 氏は認めている。また Schenck⁴⁾ 氏は鐵が CO によって次式に従い滲炭と同時に酸化作用を受ける可能性が存在することを述べている。



然るにガス滲炭の場合は酸化成分を殆んど含まない H₂, CO を主體とした還元性のガスであるから無酸化脱炭試料に對し酸化性に作用することはないものと思われる。

酸化還元の一例として次の平衡式を考えるならば



變成ガス滲炭の場合にはガスに一定の流速をもたせてあるため、還元反応によつて生じた CO₂ は不活性ガス N₂ により反應系外に除かれるためこの反應は右方に、即ち還元方向に進行し易い状態にある。然るに、固態滲炭の場合は CO₂ をたとえ生じたとしても反應系外に去ることは困難であるから反應は還元方向に進行し難い。特に Si, Mn の如き酸素との親和力の強い元素は、カス滲炭に較べ酸化成分に富む雰囲気では酸素と結びつき易いことが考えられる。従つて固態滲炭の場合は、無酸化脱炭試料の重量増加量は滲炭量より幾分大きくなるものと思われる。

以上の様に考えるならば、この變成ガスによる滲炭の場合には、滲炭と同時に還元作用のあることが考えられるがこれがどの様に影響しているかを検討する必要がある。それで、H₂ 中脱炭試料と空中脱炭試料との復炭後の滲炭深さ及び重量變化を求め、滲炭深さ及び重量増加量の比率として次に示す如き數値をとることとする。

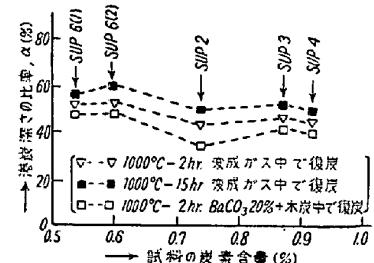
滲炭深さの比率

$$\alpha = \frac{(\text{空中脱炭試料の滲炭深さ})}{(\text{H}_2 \text{ 中脱炭試料の滲炭深さ})} \times 100\%$$

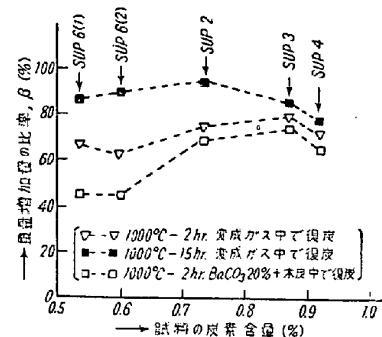
復炭による重量増加量の比率

$$\beta = \frac{(\text{空中脱炭試料の重量増加量})}{(\text{H}_2 \text{ 中脱炭試料の重量増加量})} \times 100\%$$

例えば SUP₀ (1) を 1000°C—15 時間ガス滲炭した場合は、H₂ 中脱炭試料の滲炭深さは 2.6mm 空中脱炭試料のそれは 1.5mm であるから、この試料の滲炭深さの比率 α は $1.5/2.6 \times 100 = 57.7\%$ になる。この様にして變成ガス中で 1000°C—2 時間及び—15 時間滲炭した場合と、BaCO₃ 20% を含む固態滲炭剤で 1000°C—2 時間滲炭した場合について滲炭深さの比率、 α を示せば第 8 図の (1) の如くに、また重量増加量の比率 β は第 8 図の (2) に示す様になる。これよりみれば變成ガス中で滲炭した場合の α , β は BaCO₃ を含む固態滲炭剤の場合のそれらに較べてかなり増加している。即ち變成ガス中での長時間滲炭により酸化脱炭試料は滲炭



第 8 図の(1) 各種復炭處理試料の復炭深さの比率、 α

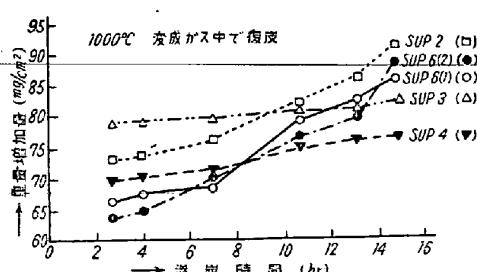


第 8 図の(2) 各種復炭處理試料の復炭による重量増加量の比率、 β

深さ、重量増加量ともに次第に無酸化脱炭試料に接近して來たことを示すものであつて、特に重量増加量に於いて Si-Mn 鋼がかなり改善されたことがわかる。

なほ變成ガス滲炭試料についてみると、1000°C—2 時間の滲炭試料よりも 1000°C—15 時間の滲炭試料の方が α , β ともにその値が大きくなつてゐる。即ち、長時間滲炭により酸化脱炭試料の滲炭深さ、重量増加量の値が無酸化脱炭試料のそれらに近づいて來たことがわかる。

第 5 図に滲炭時間と重量増加量との関係を示したが、これによれば各試料とも H₂ 處理試料の重量増加量は時間に對して略一定の割合で増加している。即ち略直線 ab 上に沿つて増加している。もしも空中脱炭試料の増加量と、H₂ 中處理試料の増加量が初期と同じ割合で變化するならば空中脱炭試料は直線 ac 上に沿つて變化すべきであるのに、實測値はこれよりも高く出ている。即ち滲炭による重量増加量の比率 β は次第に大きくなり、空中脱炭試料の重量増加量は漸次 H₂ 處理試料のそれに接近していることがわかる。これは空中脱炭試料が還元作用を受けて次第に炭素の擴散が容易になり滲炭量が次第に大きくなるためであると考えられる。この滲炭時間と重量増加量の比率 β との關係を各試料について求めれば第 9 図の如くなる。これによれば、Si-Mn 鋼が最も傾斜が大である。Si-Mn 鋼は炭素鋼よりも酸化され易



第9圖 各種試料の復炭による重量増加量の比率 β と脱炭時間との関係

く、酸素を多量に固溶しているため、初めは滲炭量が少いが滲炭時間が長くなるにつれて還元されて炭素の擴散が容易になり滲炭量が大きくなるためと思われる。炭素鋼の中では中炭素鋼の SUP2 が傾斜が急で、高炭素鋼の SUP3, SUP4 が最も傾斜が少くなっている。これよりみれば、炭素鋼では低炭素鋼ほど酸化脱炭の際、酸素を多量に固溶し、高炭素鋼ほど固溶酸素量は少いのではないかと思われる。従つて高炭素鋼ほど傾斜が少しく、還元作用の影響も比較的小いのではないかと思われる。

炭化水素系のガスは滲炭力強く⁵⁾、また滲炭と同時に強力な還元作用を有することが認め⁶⁾られているから、これによる復炭は變成ガスの場合よりも一層よい結果が得られるものと思われる。

IV. 総括

脱炭條件を異にする各種脱炭層を都市ガスよりの变成ガスで復炭せしめて次の結果を得た。

(1) 变成都市ガスは $BaCO_3$ 20% を含む固態滲炭剤よりも滲炭力弱く $1000^{\circ}C$ —2時間復炭した場合、復炭による重量増加量、滲炭深さとともに固態滲炭剤の場合より小さい。

また固態滲炭剤の場合と同様に、一般に酸化脱炭試料は重量増加量、滲炭深さとともに無酸化脱炭試料よりも小さく、この傾向は $1000^{\circ}C$ —15時間滲炭した場合も變らない。

(2) 变成ガスを使った場合には、各試料とも復炭による重量増加量と、試料断面に於ける復炭による硬度増加量とは略一致している。これは $BaCO_3$ を含む固態滲炭剤の場合の如く、滲炭と同時に酸化の起ることがないためと思われる。

(3) 滲炭深さの比率 α 及び復炭による重量増加量の比率 β として次式に示す如き數値をとるならば

$$\alpha = \frac{(\text{空中脱炭試料の滲炭深さ})}{(\text{H}_2 \text{ 中脱炭試料の滲炭深さ})} \times 100\%$$

$$\beta = \frac{(\text{空中脱炭試料の重量増加量})}{(\text{H}_2 \text{ 中脱炭試料の重量増加量})} \times 100\%$$

$BaCO_3$ を含む固態滲炭剤による復炭の場合が α , β の値が最も小さく、变成ガス滲炭の場合は前者よりは α 及び β の値がかなり大となり、この値は復炭處理時間の増す程大となる。即ちガス滲炭の場合は、處理時間が増す程酸化脱炭試料の復炭層の深さ及び復炭による重量増加量は無酸化脱炭試料のそれらに接近する。特に復炭による重量増加量に於いてこの傾向が顯著に現われている。これは变成ガスは酸化作用のない H_2 , CO を主成分としたガスであるから、酸化脱炭試料に對しては特に滲炭と同時に還元作用のあることが考えられ、この還元作用を受けて次第に酸化脱炭層に於ける炭素の擴散が容易になり滲炭量が次第に大きくなるためと思われる。これに對し $BaCO_3$ を含む固態滲炭剤による復炭の場合には、その發生するガス中に酸化成分が含まれるので還元作用弱く、寧ろ無酸化脱炭試料に對しては酸化性に作用するためと考えることができる。

以上の結果を工業的應用の面よりみれば近時滲炭法として注目されるガス滲炭法は單にこの方法が經濟的に有利であるばかりでなく、固態滲炭による場合と同等の深さに滲炭の進む場合に於いては、固態滲炭によるよりも酸素濃度の低い滲炭層を得ることを可能ならしめる。しかしてこのことは實際上は酸化脱炭した表面に滲炭することになるが、その場合ガス滲炭によることが固態滲炭によるよりも滲炭層の工業的性質にも好影響あるべきを推測せしめるのである。その具體的データについては今後の實驗的研究に俟たねばならない。

(昭和 27 年 4 月寄稿)

文獻

- 1) D. S. Laidler and J. Taylor: Journal of Iron and Steel Institute, 165 (1950), Part I, 27
- 2) W. A. Darrah: Industrial and Engineering Chemistry, 33 (1941), 54
- 3) M. A. Grossmann: Trans. Amer. Soc. f. Steel Treat., 16 (1929), 1
- 4) H. Schenck: Stahl und Eisen, 46 (1926), 665
- 5) 石澤: 鋼の滲炭と窒化, (1934), 45
- 6) 澤村: 鐵と鋼, 21 (1935) No.2 67