

Fig. 2. Results of mechanical testing.

金元素の多い場合は高めの焼戻し温度を選んだ方がよい。

なお次回は mass との関係 疲労強度との関係等について報告する。

669, 131, 84; 621, 185, 377, 062, 2  
P 556 ~ 558

### (125) 黒心可鍛鋳鉄の黒鉛化における ぼす焼鈍雰囲気の影響

東京工業大学 No. 62/25  
理博 長崎 久弥・○小室 登

Effect of Annealing Atmosphere on  
Graphitization of Black-Heart Cast  
Iron.

Dr. Kyūya NAGASAKI and Noboru KOMURO

#### I. 緒 言

溶解水素はセメントサイトを安定化する作用の強い元素であるから水素および水素化合物を含む雰囲気中で白鉄を焼鈍すると水素が鉄内部に解離溶解してその黒鉛化を著しく阻害する。

この報告は黒心可鍛鋳鉄の1次および2次黒鉛化における各種単純雰囲気ならびに2, 3の含水素混合雰囲気の影響を明らかにしたものである。また併せてこれら雰囲気が各黒鉛化焼鈍の際に鉄表面における化学的反応性について検討した。

#### II. 試 料

Table 1 は試料の化学組成である。

Table 1. Chemical composition of white pig iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr
2.51	1.12	0.38	0.055	0.103	0.03

#### III. 実験方法

初晶および共析セメントサイトの分解に対する焼鈍雰囲気の影響を各別個に観察する目的で前者の1次黒鉛化は鋳造のままの白鉄を  $950^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  に加熱し、また後者の2次黒鉛化はまず白鉄をアルゴン気流中で  $950^{\circ}\text{C} \times 8\text{h}$  加熱除冷して、あらかじめ初晶および初析セメントサイトを同一条件で完全に黒鉛化させ、ブルーアイ組織とした後  $715^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  に再加熱保持した。この1次および2次黒鉛化の焼鈍過程を Fig. 1 に図示した。焼鈍雰囲気は Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> の各単純雰囲気およびこれらの混合雰囲気を用い、ガス流速はいずれも  $100\text{cc}/\text{min}$  一定とした。焼鈍後まず酸化脱炭などの表面反応による重量変化を測定した。つぎに断面の顕微鏡組織より黒鉛化状態を観察し、またロックウェル H<sub>R</sub>B 硬度および全表面を研削後、比重 ( $18 \sim 22^{\circ}$ ) を測定し、これらの変化から黒鉛化の進行を観測した。

#### IV. 実験結果

##### 1) 各種単純雰囲気の影響

Fig. 2 は1次黒鉛化の保持時間と比重、硬度および重量変化の関係における Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> および CO の影響である。

1次黒鉛化の速度は Ar および CO 中が最も早く、N<sub>2</sub> は黒鉛化初期において多少遅れる傾向があるが大差ない。これらに比べて H<sub>2</sub> 中では相当に緩慢であり、とくに表皮部は中心部より黒鉛化し難い。したがつて内外の間に明らかな硬度差が見られ、これは時間とともに減少する。この際、Ar, N<sub>2</sub> は鉄に対して不活性であるが残留不純物の作用によりわずか脱炭性を呈した。また H<sub>2</sub> は脱炭性、CO は滲炭性を示したがその作用は著しいものでない。

2次黒鉛化速度は Ar, N<sub>2</sub> および CO 中ではほとんど差が認められないが H<sub>2</sub> 中では非常に進行し難い。しかし1次におけるように内外の差異は認められない。この際、Ar, N<sub>2</sub> は微量不純物の作用により僅か酸化脱炭の傾向があつた。H<sub>2</sub> は温度の低いため脱炭性が微弱であり、また CO は鉄表面において接触分解し、多量

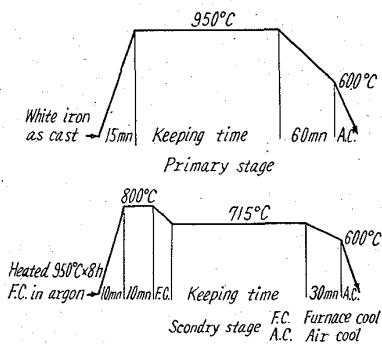


Fig. 1. Annealing process of graphitization at primary and secondary stage.

Table 2. Effect of various annealing atmospheres on specific gravity, hardness and weight change caused by graphitization at primary and secondary stage.

Heating atmospheres	Primary stage 950°C × 3 h			Secondary stage 715°C × 4 h		
	Sp. gravity	Hardness $R_B$	Wt (mg/cm²)	Sp. gravity	Hardness $R_B$	Wt (mg/cm²)
Argon	7.45	93.1	-0.16	7.35	78.9	-0.12
Nitrogen	7.46	94.7	-0.13	7.36	78.5	-0.10
Hydrogen	7.59	98.3*	-0.72	7.41	85.9	-0.02
Carbon monoxide	7.43	93.0	+0.31	7.36	77.5	-2.3
Carbon dioxide	7.44	92.8	-5.3	7.34	78.4	+2.0
Water vapor	7.43	92.5	-5.0	7.38	81.0	+1.9
Methane	7.55	95.8	+2.7	7.37	80.0	+0.3

\* Core.

の煤を生じた。

Table 2 は 1 次黒鉛化 950°C × 3 h, 2 次黒鉛化 715°C × 4 h 处理後の比重、硬度および重量変化におよぼす Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O および CH<sub>4</sub> の各焼鈍雰囲気の影響を比較した結果である。1 次は H<sub>2</sub> のほか CH<sub>4</sub> によつても著しく阻害される。H<sub>2</sub>O は Ar に水蒸気 4% を飽和させたので直接比較するには不適当であるが Ar と大差なく、CO<sub>2</sub> も同様である。2 次は H<sub>2</sub>O および CH<sub>4</sub> によつて明らかに阻止される傾向が見られる。950°C の 1 次において CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O は酸化脱炭を呈し、後者がこのガス流速では勝るので差引重量は減少した。この温度で CH<sub>4</sub> は活発に熱分解し、煤を多量に析着するとともに滲炭の傾向がある。715°C の 2 次において CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O は酸化が主であり、脱炭は少い。CH<sub>4</sub> は温度の低いため熱分解し難く煤の生成はごく僅かであった。

## 2. 混合雰囲気の影響

Fig. 3 は 950°C × 3 h の 1 次黒鉛化におよぼす N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系雰囲気の組成の影響を示す。N<sub>2</sub> に H<sub>2</sub> を加えると混合量とともに急に黒鉛化が困難となり、内外の差

も増大する。この際の脱炭量は H<sub>2</sub> 10~20% まで増加し、これ以上では徐々に減少した。715°C × 4 h の 2 次における黒鉛化と N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系組成の関係では H<sub>2</sub> 約 10% で純 H<sub>2</sub> と同程度に黒鉛化は阻害され、1 次におけるよりも H<sub>2</sub> の影響が強い。この混合雰囲気の脱炭性は全体に微弱である。この外、白熱木炭に湿潤空気を吹込んで発生した木炭ガス、およびプロパンを部分燃焼せる発熱型雰囲気においても H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O が数 % 混在すると 1 次は左程でもないが 2 次黒鉛化は著しく妨げられる。

## V. 考 察

Ar は黒鉛化に全く影響しないむしろ脱ガス作用を営む。N<sub>2</sub> 中で黒鉛化の初期速度が Ar より若干遅れるのはセメンタイトを安定化する傾向のある白銑中の溶解窒素が脱出し難い結果と考えるのが窒素の拡散性の小さいことから妥当であろう。H<sub>2</sub> が 1 次、2 次黒鉛化を顕著に阻害するのは溶解水素のセメンタイト安定化作用が強く、かつ拡散性の著しいためである。1 次において表面より内部の黒鉛化が遅いのは 950°において 10~20 min の黒鉛核発生までの遅延期間が認められるが H<sub>2</sub> が内部まで拡散到達する前に黒鉛化を開始するためである。しかし、2 次黒鉛化は元来比較的進行し難く、溶解 H<sub>2</sub> の影響を強く受けけるが多量の分解黑鉛粒を含有するから H<sub>2</sub> の拡散の温度が低いにもかかわらず容易であるので内外に黒鉛化の差異を生じないと考えられる。H<sub>2</sub> 分圧と溶解 H<sub>2</sub> の間に Sieverts の法則が成立するとき 950°C の 1 次は約 1.0 ppm, 715°C の 2 次は約 0.2 ppm 以上の溶解水素により黒鉛化が著しく妨げられることになる。H<sub>2</sub>O および CH<sub>4</sub> は脱炭および熱分解反応の結果、H<sub>2</sub> を生成するから黒鉛化抑制作用を示すのは当然である。CO, CO<sub>2</sub> 中では酸素の溶解が起るが頗る拡散性の小さいため影響が表われないものと思われる。

## VI. 結 言

実験結果を要約すればつきの通りである。

- 1) H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> は 1 次、2

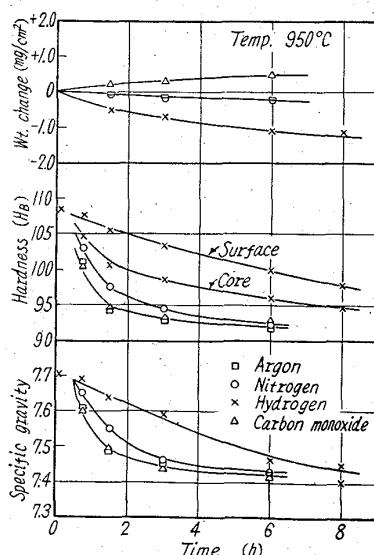


Fig. 2. Effect of heating time on specific gravity, hardness and weight change after graphitization at primary stage in various annealing atmospheres.

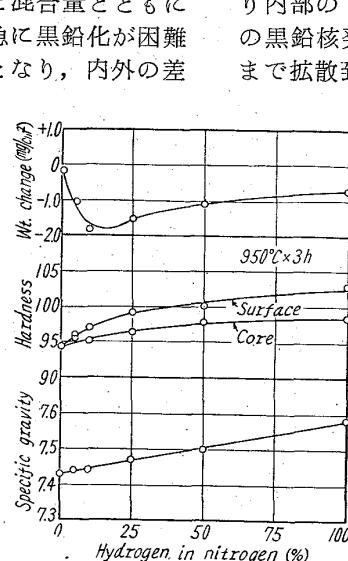


Fig. 3. Effect of hydrogen in nitrogen of annealing atmospheres on specific gravity, hardness and weight change after graphitization at primary stage.

2次黒鉛化を著しく阻害する。とくに2次におよぼす影響は顕著であり、黒鉛化をほとんど阻止する。他の影響はN<sub>2</sub>が1次を僅かに遅らせる程度で大差ない。

2) N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>系ではH<sub>2</sub>10%で1次黒鉛化は相当緩慢となり、2次は純H<sub>2</sub>と同等に阻止される。木炭ガス、発熱型雰囲気においてはH<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oが数%で2次は妨害される。

3) 1次黒鉛化温度におけるCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの酸化脱炭性は著しいがH<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>の脱炭または渗炭性は緩慢である。2次黒鉛化温度におけるこれらの反応性は微弱である。

*621.285.52.062-977*

*P.558-8~559*

### (126) 高温浸炭における雰囲気ガス組成の挙動について *10.6.2/2*

日立製作所亀有工場 佐々木敏美  
Behavior of Atmosphere Gas in High-Temperature Carburizing.

Toshimi SASAKI.

#### I. 緒 言

最近各方面で高温浸炭が一般化されつつある。現行の900°~950°Cの浸炭温度では1mm程度の浸炭層を得るには充分であるが、2~3mmの深い浸炭層を得る目的には浸炭時間が非常に長くなり経済的でない。そこで浸炭時間を短縮するために浸炭温度を1000°~1100°Cとするが、次に示すような問題が生じてくる。

(1) 炉内雰囲気組成とカーボンポテンシャルの相関が小となる。

(2) 浸炭鋼の結晶粒粗大化とそれに伴う機械的性質の低下。

(3) 浸炭炉の寿命が小となる。

本報告では(1)の問題をとりあげ、浸炭温度が高くなるにつれて雰囲気ガス組成とカーボンポテンシャルの関係が変化していく様子を明らかにし、この問題を解決する方策を求めた経過を報ずるものである。

#### II. 実験および実験方法

この実験に使用した試験片は8mmφ×20mmのS20C丸棒と、0.1mmφ×40mmのピアノ線である。その分析値をTable 1に示す。

実験炉は内径30mmの石英管にニクロム線を捲いたもので、これを所定の浸炭温度に保持し所定の露点にした浸炭ガスを流して試験片を装入する。浸炭時間は60

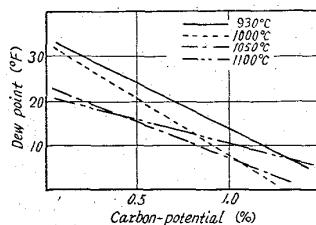


Fig. 1. Relationship between dew point and carbon-potential at each carburizing temperature.

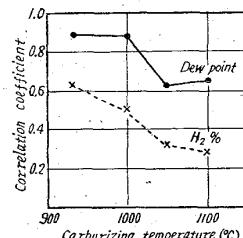


Fig. 2. Change of correlation-coefficient by carburizing temperature.

Table 1. Chemical composition of specimens. (in wt.%)

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cu
Piano wire S20C	0.68	0.20	0.41	0.016	0.018	0.10
	0.19	0.31	0.44	0.010	0.012	0.12

分で浸炭を終了した試験片は雰囲気ガス流中で放冷した。こうして浸炭されたピアノ線は化学分析に、S20C試験片は検鏡を行ない、浸炭中に測定した浸炭ガスの組成並びに露点との関係を求めた。浸炭温度は930°C、1000°C、1050°Cおよび1100°Cの4種類である。

各試験片についての露点およびガス組成の測定は、アルノー式露点計およびガスクロマトグラフによつていれば2回行ない、その平均値をとつた。

#### III. 実験結果および考察

以上のようにして求めた、各温度における露点に対するカーボンポテンシャルの関係をFig. 1に示す。図中の線は、露点とカーボンポテンシャルの関係が直線であることを仮定して求めた回帰直線である。これによれば浸炭温度が高くなるにしたがつて、同じカーボンポテンシャルを得るための露点は低くなっている。さらに930°Cおよび1000°Cにおける露点とカーボンポテンシャルの関係は1050°Cおよび1100°Cの場合よりもバラツキが小さく高い相関を示していることがわかる。そこでこれらの相関係数を求め、浸炭温度と相関係数との関係を示したのがFig. 2である。Fig. 2から、1000°C以下の浸炭では露点とカーボンポテンシャルの間に0.9程度の相関係数を有し、露点によるカーボンポテンシャルの制御は可能であるが、1050°C以上の浸炭温度では相関係数は0.7程度となり露点によるカーボンポテンシャルの制御は困難になる。

浸炭ガス中のH<sub>2</sub>%とカーボンポテンシャルとの関係をFig. 3に示すが、この場合の相関係数は非常に小で、H<sub>2</sub>%によるカーボンポテンシャルの制御は不可能のようである。しかし浸炭温度が高くなると相関係数が小くなるのは露点の場合と同じである。

#### IV. 結 言

930°~1100°Cの各温度でガス浸炭を行ない、そのときの露点を含む雰囲気ガス組成とカーボンポテンシャルの相関を調べ、この相関係数が浸炭温度が高くなると小さくなることを確かめた。したがつて現在行なわれている930°Cにおけるガス浸炭と同じような方法で1050°C

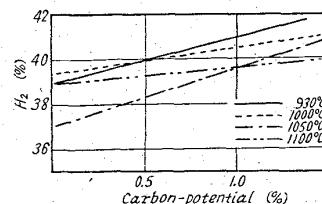


Fig. 3. Relationship between H<sub>2</sub>% and carbon-potential at each carburizing temperature.