

漏水を管理する場合には η_{H_2} と η_{CO} の関係を調査して判断する方法で漏水が検知できる。

(2) 個々の水素源については誤差や変動があるがデータ採取や計算に注意すれば漏水の検知が可能である。

文 献

- 1) 曾我, 他: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 307
- 2) BABARYKIN et al.: Stal' in English, (1966) 1, p. 8
- 3) R. WILD: Iron Coal Trades Rev., 183 (1961), p. 1007
- 4) L. von BOGDANDY et al.: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1
- 5) 杉沢, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1268

(質問 1)

H_2 還元と CO 還元の利用点 が常にある と考えた場合, η_{H_2} の低いことだけで炉内漏水と考えてよいか。

(回 答)

本文中にも書いたように本報告では水素源として送風

中の水素, 重油中の水素, コークス中の水素を考えている。これらの管理 が十分行な われている場合 に限り, η_{H_2} の低下で炉内漏水を検知できる。

(質問 2)

炉内漏水を推定したときに, ある程度その場所すなわち高さともわりの位置を推測できないか。

(回 答)

現在の平均ガスサンプルでは破損位置の推定は不可能であるが, 他社の報告¹⁾によれば炉内ガス流はあまり混合せず, 炉の下部のガスは炉頂のガスに対応しているようであるので, 炉頂の数カ所からガスを採取し, そのガスの水素分析を行なえばある程度破損位置の円周上の推定は可能であろうが, 高さ方向については推定が困難である。

文 献

- 1) 芹沢, 他: 鉄と鋼, 44 (1958) 11, p. 1251

浸炭時における鋼の脱ボロン現象*

阿 部 吉 彦**・岡 部 功***

Deboronization Phenomena in Surface Layer of Steel with Carburizing Process

Yoshihiko ABE and Isao OKABE

Synopsis:

As the loss of boron from surface layer of steel during austenitizing should diminish from its beneficial effect, the authors investigated the characteristics of B-treated steel in view of practical effects caused in the deboronization with the carburizing.

First of all, the deboronization appeared with the decrease of the amount of effective B and the increase of the amount of ineffective B in the sense that it becomes so remarkable while carburizing depth becomes deep, and the loss of effective B from carburizing surface brings about following changes on the hardness distribution of carburizing layer;

1. As boron available for the decrease of the amount of retained austenite is lost, the lowering of hardness occurs in the outer part of carburizing layer.

2. As the benefit of increasing hardenability by boron is lost, the practical hardening depth becomes remarkably thinner under the slow cooling condition, which is due to the large size of sample.

Of course it would be possible to diminish these failures with the increase of previously contained amount of boron, but it would be impossible to eliminate the disadvantage that the amount of ineffective B-compound increases on the surface layer.

To summarize, therefore, the characteristics of B-treated steel is in similar with higher alloy steel not containing boron which is used in small carburizing part with the thin hardening depth, to which unfavorable effect by the deboronization is ignored.

(Received May 7, 1968)

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表 昭和43年5月7日受付

** 三菱製鋼(株)技術研究所 理博 *** 三菱製鋼(株)技術研究所

1. 緒 言

B処理鋼が酸化性雰囲気中で高温に加熱された場合にその表層部に脱ボロンという現象を生ずることは古くより知られている^{1)~8)}。すなわち本現象は脱炭の場合と同様に表面酸化と表層部へのBの拡散によるものであるが、脱炭の場合と異なる点は生成したB酸化物がそのまま表層部に残留することであるといわれている²⁾。ところで鋼中のBにはオーステナイトに可溶で焼入性に対して効果のあるもの (effective B) と普通の熱処理ではオーステナイトに溶解せず焼入性に対しても効果のないもの (ineffective B) との2種類があつて³⁾、前者はオーステナイト状態で鋼中を拡散しうること⁹⁾¹⁰⁾、および後者は化学的に見た場合にそのほとんどが窒化物と酸化物になつているBであることが知られている。したがつて鋼の脱ボロン現象は鋼中に含まれている effective B が消失するまで連続的に生ずることになり、Bの焼入性向上効果を事実上低減もしくは消失させることになるが、SHYNEら²⁾の報告のごとく加熱雰囲気中の酸素量がたとえ0.024%でも上記の現象が生ずるとすると加熱時間の長い浸炭処理時にはかなりの脱ボロンが表層部に生ずることになり、本現象を無視してB処理鋼の浸炭特性を考えることはできなくなろう。そこで筆者らはB処理浸炭鋼の研究を行なうに当たつてまず本現象に注目し、種々の条件下における鋼の脱ボロン量を調査するとともにそれに伴う鋼の浸炭特性の変化を究明するため本研究を実施した。

2. 実験要領

2.1 供試材

実験の対象にしたのは Mn-Cr 鋼であつて Table 1 に示す3種の組成の試料を供試用とした。

なお、残留オーステナイト量の比較実験のためには上記の試料では適確なB効果の把握が困難であつたので、特に effective Bを0.0015% 前後含む Mn-Cr 鋼を0.57, 0.69 および 0.82% の各 C 含有量で溶製して供試用にした。

2.2 浸炭方法

浸炭処理はメタン変成によるガス浸炭法により行ない

そのカーボンポテンシャルはメタン添加量の調節により制御した。また浸炭温度は930°Cとし、浸炭深さは JIS G 0557 にしたがいかたさ Hv 513 までの深さとした。

2.3 試験および測定方法

(1) 焼入性

素材の焼入性試験は JIS G 0561 によるジョミニ式一端焼入法にしたがいオーステナイト化温度 875°C で行なつた。一方、浸炭層の焼入性試験は約5mm幅の平行面をもつジョミニ試験片を用い、浸炭・焼入 (875°C) 後表面を0.1mm ずつ研削してそのつどかたさ測定する方法を行なつた。なおこの場合かたさと対応するCおよびB量は同時に浸炭処理した25mmφ×150mmの試験片を0.1mm厚さずつ分析して求めた。

(2) 形態別B量¹¹⁾

全B量は JIS G 1227 の方法により求め、そのうちのブロム・酢酸メチルに可溶なものを effective なもの、不溶なものを ineffectiveなものとした。なおこの不溶なものに対してはさらに王水処理を行ない、この処理で溶解するものを単純な酸化物形態のもの、引続き不溶なものに対しては窒素およびそのほかの元素の分析をも併用して窒化物形態およびそのほかの形態のものに分離定量した。

(3) 残留オーステナイト量

X線回折装置を用い、マルテンサイトとオーステナイトの相対積分強度より次の式を用いて求めた¹²⁾。

$$V_T(\%) = \{(R_T/R_\alpha) \times (P_\alpha/P_T) + 1\}^{-1} \times 100$$

ただし R : X線管球の種類、結晶形、測定温度および回折角などにより定まる値でオーステナイト、マルテンサイトそれぞれにつき計算で求める。

P : 相対積分強度で α , γ はそれぞれマルテンサイト、オーステナイトを示す。

なお、積分強度はガイガー計数管による計数法によつて測定した。

3. 実験結果

3.1 浸炭に伴う脱ボロン

B処理供試材を表面炭素濃度が1.0%になるような炭素ポテンシャル雰囲気中で1.0mm 硬化深さを目標に浸炭した場合の表層部におけるB量の形態別分布はFig. 1

Table 1. Chemical compositions of samples (%).

Symbol	C	Si	Mn	Cr	Effec. B	Ineffec. B	Ti
A	0.20	0.26	1.26	0.58	0	0	0
B _L	0.19	0.23	1.32	0.63	0.0007	0.0004	0.020
B _H	0.21	0.18	1.31	0.69	0.0015	0.0005	0.031

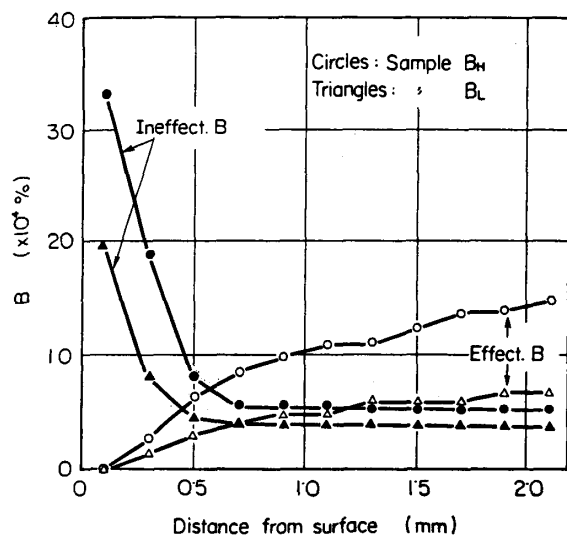


Fig. 1. Distributions of effective B and ineffective B in carburizing layer.

となる。この結果を見ると表層部の effective B 量は表面下 2.0 mm 付近まで減少しており、試料 B_H では 0.5 mm まで、試料 B_L では 0.9 mm までその含有量が B の有効最低量といわれている 0.0005% 以下になっているので、この程度の浸炭で前者の試料は生成した浸炭層の表層部半分が、また後者の試料については生成した浸炭層のほとんど全部が B 効果を失うことが予測される。一方 ineffective B 量を見ると両試料とも表面に非常に近い部分では著しく増大しているが深部に向かって急激に減少しており、表面下 0.7 mm 付近ではほぼ母材と同量になってそれ以上の深部では変化を示していないので、

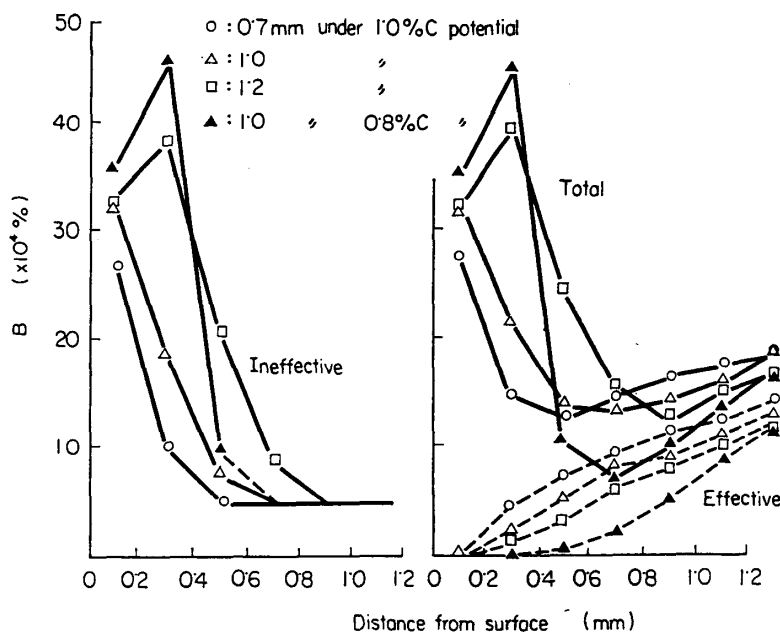


Fig. 2. Distributions of different types of B in surface layer under various conditions of carburizing.

この影響は effective B 量の多少に関係なく同一深さまでおよぶが、その度合は effective B 量の多いものほど著しくあらわれると見る事ができる。

次に浸炭条件を変えた場合の脱ボロン現象を試料 B_H について上記と同じ要領で比較すると Fig. 2 となる。すなわち同一炭素ポテンシャル雰囲気中で浸炭目標深さを 0.7, 1.0 および 1.2 mm と変える(浸炭時間を 1.0, 3.0 および 5.0 hr と変える) と両形態の B と浸炭が深くなるほど深部までその分布に影響を受けるようになり、その程度は同一深さで比較した場合浸炭が深くなるほど effective B 量はより多く減少し、逆に ineffective B 量はより多く増大するが、特に後者の変化は前者に比べて著しく、かつ浸炭深さが 1.2 mm にも達すると最表層部よりも若干内部に入つた部分にむしろその生成量の最大が認められるようになる。一方、雰囲気中の炭素ポテンシャルを表面炭素濃度が 0.8% になるように下げて 1.0 mm 浸炭した場合の結果では B の分布に影響を受ける深さにはほとんど差は生じないが、この間の effective B 量の減少および ineffective B 量の増加はともに炭素ポテンシャルを上げてより深く浸炭した場合よりきわめて著しくあらわれる。

なお、浸炭時に生ずる含有 B の形態変化の要因を究明するため、表面下 0.1~0.4 mm の浸炭層部に生成した ineffective B を化学形態別に分析し未浸炭部の結果と比較すると Table 2 となる。この結果によると浸炭層内に増加する ineffective B 中に占める単純な酸化物形態のものの割合は非常に少なく、そのほとんどが王水にも不溶な形態のものになっている。しかしこの場合王水不溶残渣中の窒素の増加分が全部窒化物形態の B の増加量としても、その量は試料 b で 0.0020% の ineffective B の増加分中の 0.0005%、試料 c で 0.0025% 中の 0.0009% に相当するにすぎない。したがって浸炭時に ineffective 化する B は単純な酸化物になるのではなく酸化物系の複雑な化合物になるものと考えられる。

3.2 浸炭層の焼入性

まず 3 種の供試材につき表面炭素濃度 1.0% の炭素ポテンシャル雰囲気中で深さ 1 mm を目標に浸炭した場合の表層部における炭素濃度分布を求めると Fig. 3 となり、3 者の浸炭性は同等であるとみなせる。そこで上図よりそれぞれの炭素濃度に対応する表面よりの距離を求め、

Table 2. Results of analysis of ineffective B formed in carburizing layers of sample B_H.

Sample	Sampling	$\Sigma [B]$ (%)	Ineffec. [B] (%)	Aqua regia treatment		
				Soluble [B] (%)	[B] in residue (%)	[N] in residue (%)
a	Core	0.0020	0.0005	0.0002	0.0003	0.0044
b	0.2 mm depth from surface after carburizing of 0.7 mm	0.0027	0.0028	0.0004	0.0023	0.0048
c	0.2 mm depth from surface after carburizing of 1.0 mm	0.0033	0.0033	0.0005	0.0028	0.0051

その各位置におけるジニミニー焼入性曲線を求めると Fig. 4~9 となる. なおこの場合実際の浸炭処理では最終段階で表面炭素濃度を 0.8% 付近に制御していることまた最表部にこれ以上の炭素濃度を与えると過剰浸炭に伴う異常組織があらわれて、たとえかたさを測定しても適当な比較ができないことの2つの理由により 0.8% 以上の浸炭部のジニミニー焼入性の比較は除外した.

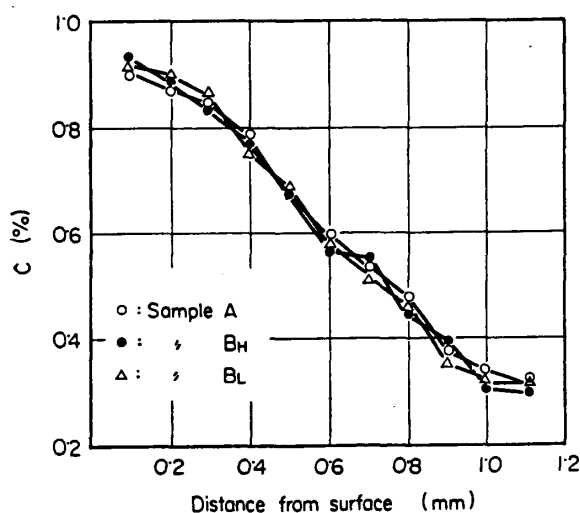


Fig. 3. Concentration distributions of C in surface layer with carburizing.

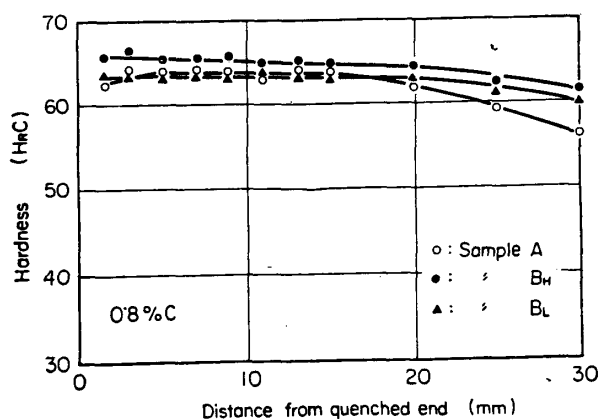


Fig. 4. Case hardenability of 3 samples at the 0.8 % carbon level.

これらの結果を炭素量の多い表面に近い箇所より順に比較してゆくと 0.80% C部では焼入端に近い部分でB処理鋼が若干高いかたさを示すほかは焼入性曲線自体の形には3者間に差を認めがたく、0.70% C部になるとB処理鋼と非B処理鋼とでは焼入性曲線の形に若干の差を生じ、さらに炭素濃度の低い深部になるとこの差がますます大きくなる. なおこの場合B処理鋼であつても effective B 量の少ない試料 B_L はむしろ非B処理鋼に近い焼入特性を示すようになる.

3.3 残留オーステナイト量

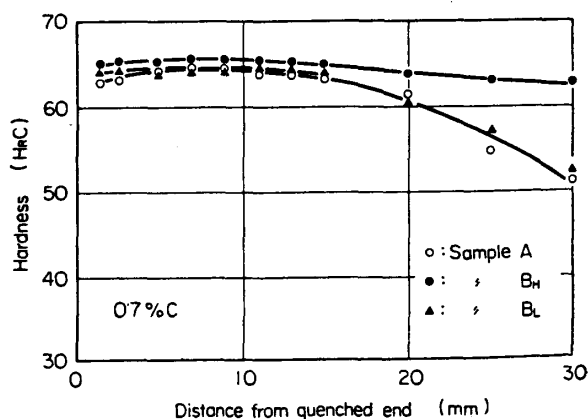


Fig. 5. Case hardenability of 3 samples at the 0.7 % carbon level.

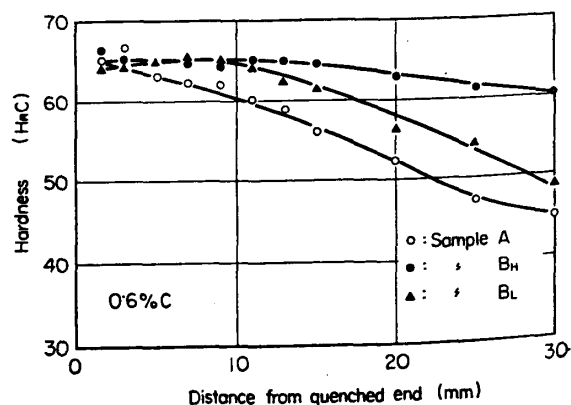


Fig. 6. Case hardenability of 3 samples at the 0.6 % carbon level.

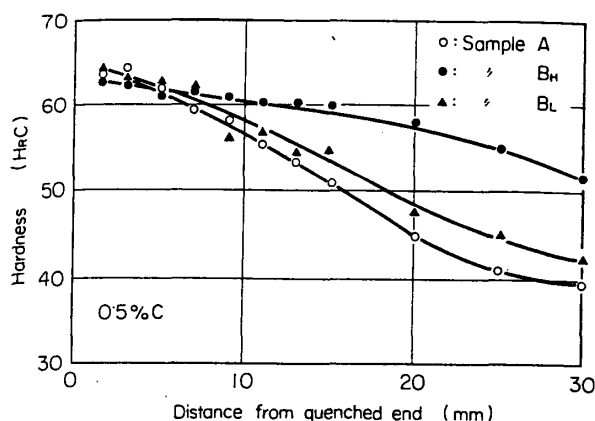


Fig. 7. Case hardenability of 3 samples at the 0.5% carbon level.

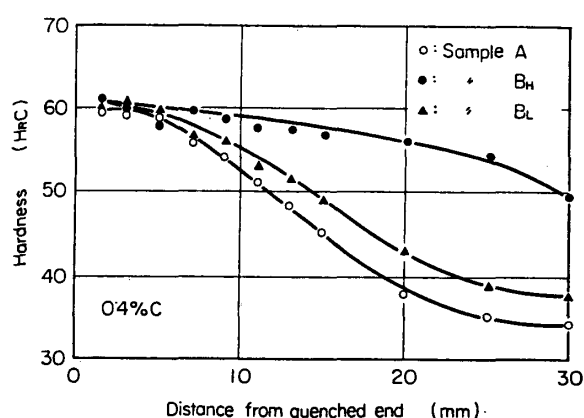


Fig. 8. Case hardenability of 3 samples at the 0.4% carbon level.

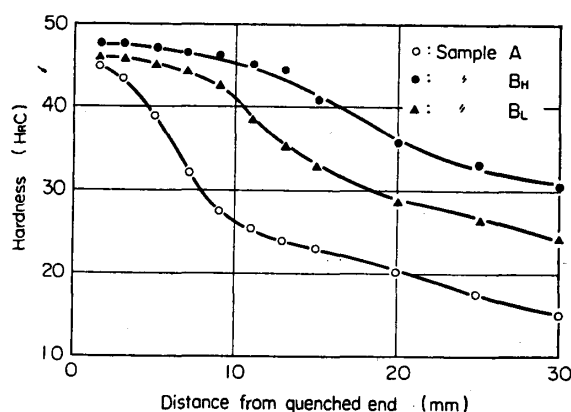


Fig. 9. Core hardenability of 3 samples.

Table 3. Comparison of the amounts of retained austenite at various carbon levels.

Non B treated steel		B treated steel	
Carbon level (%)	Retained austenite (%)	Carbon level (%)	Retained austenite (%)
0.90	23.5	0.82	15.4
0.80	19.0	0.69	9.84
0.70	11.5	0.57	5.81
0.60	6.15		

先に示した3種の高炭素B処理鋼を930°Cでオーステナイト化した後42°C/secの速度で冷却した場合の残留オーステナイト量を測定し、これらの結果を浸炭後同一速度で冷却した試料Aの各炭素濃度部について同様に測定した結果と比較するとTable 3となる。

この結果0.60% C付近では両者の残留オーステナイト量にはほとんど差が認められないが0.70% C付近になるとB処理鋼のほうが2.0%程度低くなり、さらに炭素濃度が高くなるほどその低減効果が若干増加する傾向がうかがえる。

4. 考 察

浸炭時における表層部の脱ボロン現象は雰囲気還元性であるにもかかわらず非常に著しくあらわれた。ところでこの場合の形態別Bの分布が変化する表面からの深さはともに浸炭深さに対応し雰囲気の炭素ポテンシャルにはほとんど影響されなかったが、その深さ自体を比較するとeffective Bの変動層は浸炭層より著しく深部にまで達しており、かつこの間の量的な推移は濃度勾配にもとづく拡散が生じた場合と類似の形になっている。これに比し ineffective Bの変動層の深さは浸炭層より浅いが、この間の量的な推移は非常に極端であり、かつその全生成量は浸炭深さよりはむしろ浸炭時間に対応した増加傾向となる。したがって浸炭時に生ずる脱ボロン現象は

1. 内部より表層部への effective B の拡散
effective B (内部) → effective B (表層部)
2. 表層部における effective B の ineffective 化
effective B + 酸素 → ineffective B

の2つの段階より成り立っており、その機構自体は従来の高温酸化現象の場合と同一であるが¹³⁾、酸素ポテンシャルが非常に小さな条件で進行するためその個々の推移は必ずしも相応したものとはならないと考えることができよう。

ところで浸炭部のかたさ分布におよぼすBの効果は

- ① 焼入性の向上
- ② 残留オーステナイト量の減少

の2点で認められる。このうち脱ボロンに伴う①の効果の低下は先の実験結果において浸炭部の内層のほうに認められるが、この点をもつと具体的に把握するため先のFig. 3および4～9より浸炭部の横断面かたさ分布を求め、冷却速度に伴う浸炭硬化深さの変化を比較するとFig. 10となる。この図を見ると浸炭による有効硬化深さは同一浸炭条件において冷却速度が遅くなる(試料の大きさが大になる)ほど指数関数的に減少するが、B処

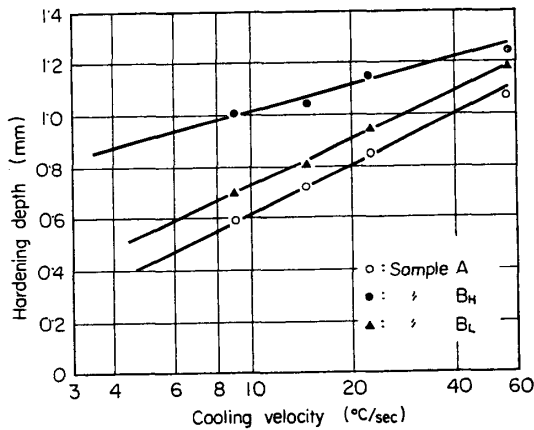


Fig. 10. Influence of cooling velocity on effectively hardening depths carried out by carburizing.

理鋼と非 B 処理鋼とでは冷却速度の大きな領域ではほとんど差がなく、冷却速度が遅くなるほど前者に比し後者の深さが浅くなる。なお同じ B 処理鋼であつても試料 B_L はむしろ A に近い硬化深さしかえられていないが、浸炭層の effective B が最大部でさえ 0.0005% 位に低下していることと対比させると実質的にはすでに B 処理鋼としての特性を失っているためと解釈できる。

一方 B の残留オーステナイト量減少の効果についてはすでに 2, 3 の報告^{14)~16)} も見受けるが、本実験では 0.7% C 以上の組成域においてのみこの効果を認めた。もちろんこの場合に B の効果が発揮されるのは effective な量が少なくとも 0.0005% 以上存在している場合といえるが、一方 0.7% C 以上では B の焼入性に対する効果はほとんどなくなつていゝと考えてよい。したがつて B 処理鋼を浸炭した場合の B の残留オーステナイト低減効果は焼入性向上効果とは別な位置で生じており、脱ボロン現象は後者より先に前者の B 効果を失なわせることになるはずであつて、このことは浸炭表層部の焼入性曲線を示した Fig. 4, 5 で曲線自体の形には差がないが、焼入端に近い部分のかたさが試料 B_L に比し試料 B_H では優つていることで理解できよう。

ところでかたさ分布より考察された上記脱ボロンの影響はたとえ浸炭時に本現象が生じてもなおかつ十分な effective B が残存するようにあらかじめ母材の B 量を増加させることにより防止できその関係は先の実験結果を参考にして Fig. 11 のごとく図示できる。しかしこのように多量の effective B を含有する試料を長時間浸炭処理した場合にはたとえかたさ分布に対する B 効果は確保できても浸炭層内に生成する ineffective な B-化合物量を著しく増大させることになる。もちろん浸炭時の

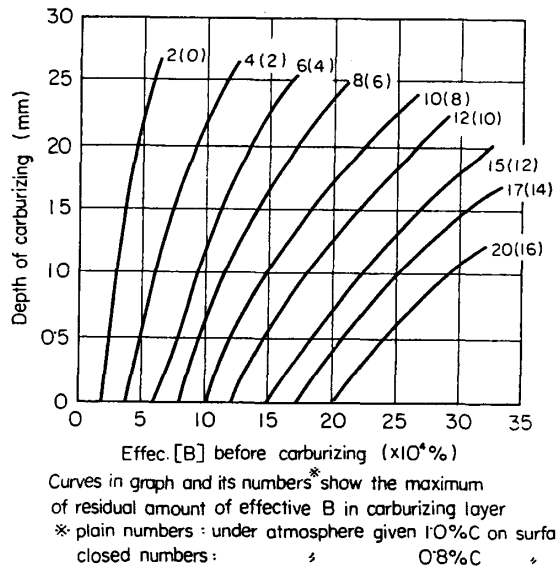


Fig. 11. Variations of the amount of effective B with carburizing.

内部酸化については Mn, Cr のごとき元素についてすでに認められており、異常組織とともに浸炭層の欠陥の 1 つとして疲労限低下の原因になることも指摘されているので^{17)~21)}、浸炭時の脱ボロン現象の影響を検討する場合には ineffective B の増大に関する考慮も必要であろう。この点 effective B の減少に比し ineffective B の増大が著しいのはむしろ炭素ポテンシャルを低下させた雰囲気であるので、B 処理鋼においては炭素ポテンシャルの高い雰囲気で一貫した浸炭を行なうことがむしろ望ましく、この際さけなければならない最表面部の過剰浸炭などの欠陥は母材成分の選定で可及的に防ぐようにするのも 1 つの方法と考えられる。

5. 結 言

B 処理肌焼鋼の浸炭特性に大きな影響をおよぼすと考えられる浸炭時の脱ボロン現象を Mn-Cr 鋼のガス浸炭条件で調べた。その結果脱ボロンという言葉で一括されている高温加熱時の表層部における B の挙動は effective B の低下とそれに対応する ineffective B 化合物の生成蓄積の 2 つの現象より成り立っており、浸炭時にはその深さが深くなるほどいずれの現象も著しくなつて、前者はまず残留オーステナイトの低減と焼入性の向上という B の効果を減じ、後者は浸炭層に有害な欠陥を作る原因となる。

したがつて浸炭部品に B 処理鋼を使用するに当たつては浸炭深さの浅い小型部品を対象にするのが望ましく、浸炭深さの深い大型部品に本鋼種を使用する場合にはあらかじめ母材の成分および含有 effective B 量を調整す

るとともにさらに浸炭および冷却方法などにも工夫を施す必要がある。

文 献

- 1) T. G. DIGGES, C. R. IRISH and N. L. CARUILE: J. Res. Nat. Bur., 41 (1948), p. 545
- 2) J. C. SHYNE and E. R. MORGAN: Metal Progress, 65 (1954), June, p. 88
- 3) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. Amer. Soc. Metals, 37 (1946), p. 136
- 4) R. M. GOLDOFF and J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 209 (1957), p. 1278
- 5) R. M. GOLDOFF, R. SPEISER and J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1091
- 6) F. R. BRYAN and C. H. NEVEN: Metal Progress, 64 (1953), Dec., p. 82
- 7) E. F. RUNGE, L. S. BROOKS and F. R. BRYAN: Analyt. Chem., 27 (1955), p. 1542
- 8) 稲垣, 金沢, 今野: 富士鉄技報, 10 (1961), p. 394
- 9) J. C. SYNE, E. R. MORGAN and D. N. FREY: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 265
- 10) P. E. BUSBY, M. E. WARGA and C. WELLS: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1463
- 11) 阿部, 山田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 553
- 12) 円山: 分析機器, 4 (1966), 12, p. 41
- 13) W. SEITH (橋口隆吉訳): “金属に於ける拡散”, (1943), p. 120 (丸善)
- 14) M. E. NICKOLSON: J. Metals, 8 (1956), p. 551
- 15) M. F. ALEKSEENKO and G. N. OREKOV: Stal, (1960), p. 437
- 16) T. H. SPENCER: Metal Progress, 90 (1966), Nov., p. 77
- 17) J. WELCHNER and R. W. ROUSH: Metal Progress, 43 (1943), p. 889
- 18) A. HULTGREN and E. HÄGGLUND: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 820
- 19) 市原: 熱処理, 7 (1967), p. 289
- 20) J. J. KARY: Metal Progress, 53 (1948) Feb., p. 218
- 21) S. GUNNARSON: Metal Treat. Drop Forg., (1963) June, p. 219

鋼中におけるタンタル炭化物および窒化物の 挙動ならびに熱力学的諸性質について*

盛 利貞**・時実正治**・角南英八郎****・中嶋由行****

Behavior and Thermodynamic Properties of Tantalum Carbide and Nitride in Steels

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE, Eihachiro SUNAMI and Yoshiyuki NAKAZIMA

Synopsis:

The structure, chemical composition and behaviors of tantalum-carbides and nitrides in steels were studied by means of metallographic observation and chemical analysis as well as X-ray diffraction analysis of the residues extracted from various specimens of vacuum melted high purity Fe-Ta-C, Fe-Ta-N and Fe-Ta-C-N alloys containing tantalum up to 3.16%. The specimens were prepared from forged materials by solution treatment and long time holding at various temperatures from 1000 to 1300°C. The quantitative analysis of soluble-tantalum, -carbon and -nitrogen was also conducted in order to calculate the solubility products of tantalum-carbide and -nitride in austenite. Results obtained are as follows;

- 1) The precipitates of tantalum-carbides or-carbonitrides were observed predominantly on austenite grain boundaries as finely dispersed particles, while the tantalum-nitrides were precipitated as comparatively large particles.
- 2) It was confirmed that these precipitates can be quantitatively isolated from the iron matrix by dissolving the chips in 6N-HCl solution at room temperature.
- 3) The precipitated tantalum-carbide or-carbonitride in these samples were identified to be f.c.c. δ -phase and their lattice constant decreased as the content of nitrogen in sample increased. On the other hand, the precipitated tantalum-nitrides in various specimens were identified to be h.c.p. γ -phase with almost same lattice constant. Intermetallic compound Fe_7Ta_3 was also found in the sample containing tantalum of more than 3%.
- 4) The precipitated δ -phase was not pure carbide but carbonitride even in the Fe-Ta-C alloys containing little nitrogen and its chemical composition was determined to be $\text{TaC}_{0.85}\text{N}_{0.06}$. The precipitated γ -phase was estimated to be pure tantalum-nitride $\text{TaN}_{0.85}$.
- 5) The solubility products of the tantalum-carbonitride and -nitride in austenite were given respectively by the following equations;

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表 昭和43年5月13日受付

** 京都大学工学部 工博 *** 日本鋼管(株) **** 川崎製鉄(株)