

紺青を用いた鋼材のガス浸炭反応

坂口 雅一* 平林 孝園* 太田 雅寿**

Masakazu Sakaguchi, Takakuni Hirabayashi and Masatoshi Ota : The Gas Carburization of Steel by Using Prussian Blue. The carburizing of steel by the gases produced by the pyrolysis of the powdered Prussian blue was investigated using ^{14}C as a tracer.

The carburizing was carried out for 10~120 min in the temperature range of 500 to 800°C by use of a static apparatus connected to a high vacuum line.

The amount of carburization on the surface layer of steel showed a maximum when the carburizing was carried out at about 700°C. At a lower temperature it increased slightly with the carburizing time, while at a higher temperature it increased initially but decreased considerably with the carburizing time. The depth of carbon penetration was several microns at low temperature (600°C) and proceeded no less than several tens microns at high temperature (800°C). The

* 新潟大学工学部 (Faculty of Engineering, Niigata University, Nagaoka)

** 新潟大学大学院, 現在: 東洋インキ製造株式会社技術研究所 (Graduate School, Niigata University, Nagaoka.
Present address: Research Development Laboratories, Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Tokyo)

composition of the gases produced by the pyrolysis of Prussian blue was determined by infrared spectrophotometry. From the result, it was found that the effective gaseous materials for the carburizing were HCN at lower temperatures (400~600°C) and CO and CH₄ at higher temperatures (600~800°C). Furthermore, in an atmosphere of NH₃ or H₂, the carburizing was promoted by the enhancement of the formation of CH₄, but it was retarded in O₂ with the formation of CO₂ which was a decarburizing agent.

(Received October 25, 1973)

I. 緒 言

一般に行なわれている鋼材の表面硬化処理法としては、塩浴浸炭窒化法、ガス浸炭窒化法などがある。塩浴浸炭窒化法では処理後の有害な老化廃棄物が多いばかりでなく、鋼材に付着した処理剤を洗浄する必要があり、その廃液に含まれるシアンイオンによる公害は大きな社会問題となっており、また、ガス浸炭窒化法では、ガス組成の調整に高度な技術と大がかりな設備が要求されるなど多くの問題点がある。

著者らは、粉末状の紺青を熱分解することにより浸炭窒化性ガス物質の生成することに着目し、新しいガス浸炭窒化反応を研究した。本報では、まずその浸炭現象のみについてラジオアイソトープ・トレーサー法を適用して調査した結果を報告する。

II. 実 験

1. 試 料

実験に用いた鋼材試片(約1.5×1.5×0.5 cm)は、低炭素鋼(大同製鋼社製溶鉄, C(0.08%), 不純物: Si(0.01%), Mn(0.30%), P(0.01%), S(0.02%))であり、浸炭処理に先立ち、湿式研磨紙(320~1500番)および酸化クロムで慎重に羽布研磨したのち、メタノールで洗浄後、乾燥した。

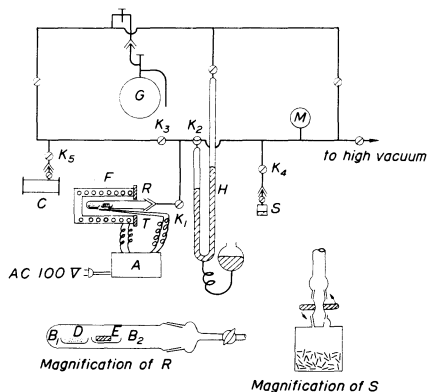
浸炭剤に用いた紺青はつぎのようにして調製した。シアン化ナトリウムに水酸化ナトリウム水溶液を加えて50°Cに保つ。一方、硫酸アンモニウムと硫酸第一鉄の混合溶液をつくり、50°Cに保ち、これを先につくったシアン化ナトリウム溶液に加える。つぎに、この溶液に硫酸第一鉄の希硫酸溶液を加え、続いて塩素酸ナトリウム溶液を加えて、85°Cで2hr酸化反応を行ない、得られた紺青を十分水洗後、乾燥し、100メッシュ程度の大きさに粉碎した。このようにして合成したNH₄紺青{NH₄[Fe(Fe(CN)₆)]·nH₂O}以外にも、上に述べた合成法において硫酸アンモニウムを添加せずに合成したNa紺青{Na[Fe(Fe(CN)₆)]·nH₂O}をも用いた。これら兩種紺青中には、常に多少の結合水が含まれていることが知られており、後に述べるように、この存在が紺青による浸炭作用に重大な影響を与えている。

トレーサーとして用いた放射性のNH₄紺青{NH₄[Fe(Fe(CN)₆)]·nH₂O-¹⁴C}およびNa紺青{Na[Fe(Fe(CN)₆)]·nH₂O-¹⁴C}はイギリスRCC製の放射性シアン化ナトリウム(NaCN-¹⁴C)を用いて、上に述べた場合と同様にして調

製した。ここで、紺青の結合水のモル数を正確に決定することは、現段階では困難なために、それらの比放射能をモル当たりで示すことは不可能であるが、参考までに単位重量当たりで示すと10.7μCi/gである。

2. 装置および方法

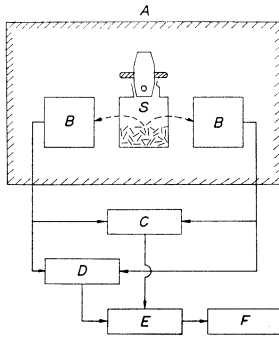
浸炭実験は、高真空装置に接続された静置式反応装置(Fig.1)を用いて行なった。まず、紺青0.1gおよび試片1個をそれぞれ石英ガラス製ボート(B₁およびB₂)に入れ、それらを石英ガラス製反応管(3φ×30cm)(R)内に挿入した。実験を行なうにあたり、試片および紺青をあらかじめ150°C, 1hr, 高真空排気したのち、各種の温度(500~800°C)下で所定時間浸炭処理を行なった。



E: Test piece, D: Prussian blue, B₁, B₂: Boat, R: Reaction vessel, F: Furnace, T: Thermocouple, A: Automatic temperature controller, C: Gas cell for infrared analysis, G: Gas reservoir, H: Gas burette, S: Radioactive gas sampler for counting, M: MacLeod gauge, K₁-K₅: Cock

Fig.1 Experimental apparatus.

浸炭処理終了後、反応管内に残留するガス中の放射能すなわち炭素化合物量を知るために、そのガスの一定量を、粉末アントラセンシンチレーターを入れたガス試料放射能測定容器(S)中にガスビューレット(H)を用いて採取し、そのガスの放射能を液体シンチレーション計数装置(日本無線医学研究所製, LSC-600型)で測定した。その方法の原理をFig.2に図解した。すなわち、残留ガス中の¹⁴C-β線によるアントラセンシンチレーターのシンチレーションを光電子増倍管により測定した。また、赤外分光分析用ガスセル(C)中に紺青を分解したガスおよび浸炭実験後の残留ガスの各一定量をガスビューレット(H)を用いて採取し、



A : Darkroom, B : Phototube, C : Fast coincidence circuit, D : Pulse summation circuit, E : Pulse-height analyzer, F : Scaler, S : Radioactive gas sampler

Fig.2 The schematic diagram of the liquid scintillation counter.

それらの化学組成を赤外分光光度計(日立製作所製, EPI-S2型)により求めた。

試片表面の浸炭量は、まずその表面をメタノールで十分洗浄し、紺青分解生成物などの付着物を除去したのち、その表面の放射能を 4π ガスフロー計数装置(日本無線医理学研究所製, TC-17型)を用いて測定することにより求めた。そのさい、測定するための試片表面以外はすべて鉛板およびアルミニウム箔で遮蔽し、測定面以外からの放射能の混入を防止することにより浸炭量の測定に正確を期した。なお、 ^{14}C - β 線の鉄中における飛程は約 6μ であることが知られている⁽¹⁾ことから、本実験において求められる試片の浸炭量は、試片の比較的表層に存在する炭素量であるといえる。ここで、放射性紺青をトレーサーに用い、同位元素希釈分析法により浸炭量を求めるには、紺青の比放射能をモル当たりで求める必要があるが、先に述べたような事情から、現段階では不可能である。したがって、以下の実験結果においては、試片表面層の放射能測定値をもって浸炭量の表示に代えた。また、所定時間浸炭後、放冷して得た試片表面の硬度は焼入れ処理を行なうことなくビッカース硬度計(明石製作所製, MVK-25型)を用い、荷重 500 g で測定した。

III. 結 果

紺青を数 100°C に加熱すると、その熱分解反応が爆発的に進行するが、あらかじめ紺青分解残渣を数%添加すると、自己触媒作用により、その反応は定常状態で進行することを見いだした。そこで本実験では、毎回紺青に10%の分解残渣を添加し、熱分解を行なうことによって浸炭性ガス物質を得た。Fig.3 に一定昇温速度($4.5^\circ\text{C}/\text{min}$)下において、 NH_4 紺青および Na 紺青の熱分解現象を調査した結果を示す。その分解は 300 および 600°C 近辺においてそれぞれ急激に進行しており、 NH_4 紺青の分解ガス生成量は、Na 紺青のそれより多い。

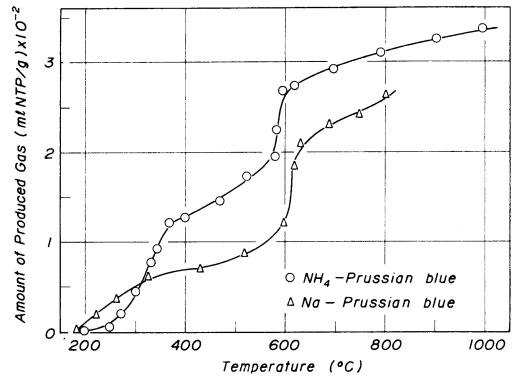


Fig.3 The pyrolysis of Prussian blue.

つぎに、各種の量の NH_4 紺青を用いて、その分解ガス中で浸炭した試片単位面積当たりの放射能(cpm/cm^2)を測定した結果を Fig.4 に示す。図から、試片表面の浸炭量は、本実験条件下では NH_4 紺青の量に比例して増大することが明白である。以下の実験において、紺青の使用量は、用いた装置の都合上、常に 0.1g (分解残渣10%を含む)一定とした。

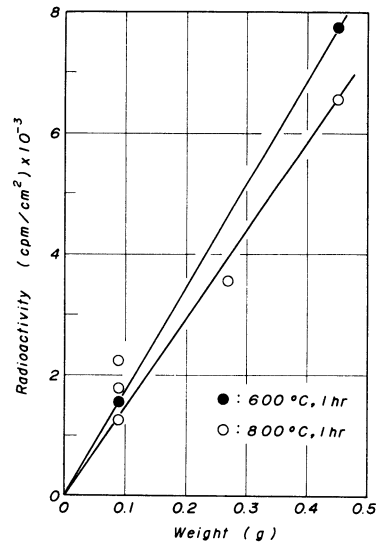


Fig.4 The relation between the radioactivity of carburized surface and the weight of Prussian blue.

浸炭量におよぼす温度の影響を調査した結果を Fig.5 に示す。図から明らかなように、浸炭量は 700°C 近辺で極大になることがわかる。

これらの浸炭試片表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ(Photo.1)、試片表面には粒状のおうとつが見られ、その粒状のおうとつは浸炭温度の上昇とともに次第に大きくなり、 800°C では直径 1μ 程度にまで成長することがわかった。

一定温度(600 および 800°C)下において、試片表面層への浸炭量と処理時間との関係を調査した結果を Fig.6 に

示す。600°C の場合、浸炭量は時間に比例して多少増加する傾向を示すが、800°C の場合は初期に多く、時間とともにむしろ減少している。

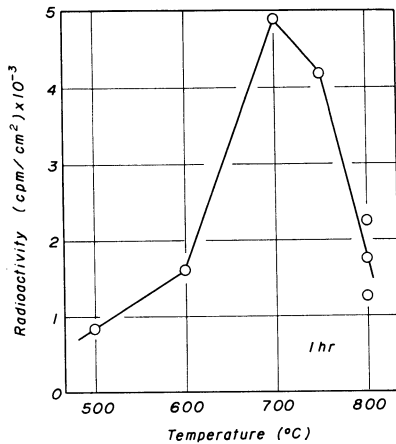


Fig. 5 The radioactivity of carburized surface at various temperatures.

これらの試片の浸炭深さを調べるために、その表面から逐次研磨し、その研磨面の炭素量を調査した結果を Fig. 7 に示す。600°C 以下の低温では、炭素は表面から数 μ 程度しか内部に拡散しないが、800°C まで浸炭温度を高くすると、かなり内部まで拡散することが明らかである。

以上は、真空中で NH₄ 紺青を分解したガスを用いた場合の結果であるが、つぎに、NH₃, H₂ あるいは O₂ ふん囲気中において、紺青分解ガスを用い同様な浸炭実験を行なった結果を Table 1 に示す。表で試片表面の放射能は浸炭量を、残留ガスの放射能は気相中の炭素化合物量をそれぞれ示している。表より明らかに、NH₃ ふん囲気中の場合、真空中にくらべ浸炭反応がいちじるしく進行し、また、H₂ ふん囲気中においてもかなり進行するが、O₂ ふん囲気中では、真空中の場合より気相中の炭素化合物量がいちじるしく多いにもかかわらず、浸炭反応は進行しにくい。なお、浸炭実験を行なうにあたり、あらかじめ高真空中、350°C で 1 hr、排気すると、浸炭量および気相中の炭素化合物量がともにいちじるしく減少することがわかる。ま

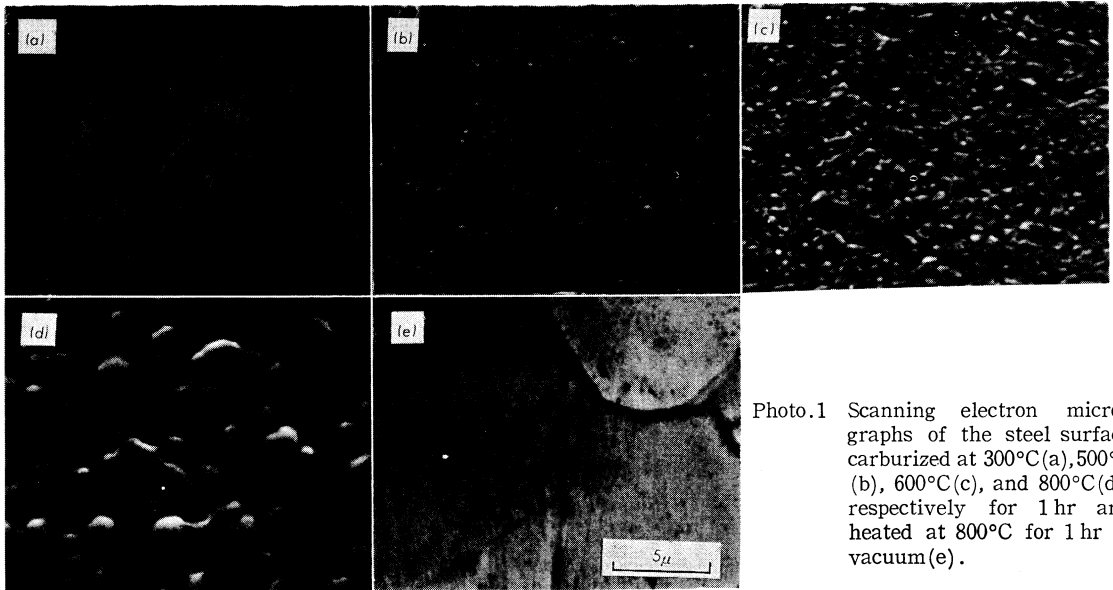


Photo. 1 Scanning electron micrographs of the steel surface carburized at 300°C(a), 500°C(b), 600°C(c), and 800°C(d), respectively for 1 hr and heated at 800°C for 1 hr in vacuum(e).

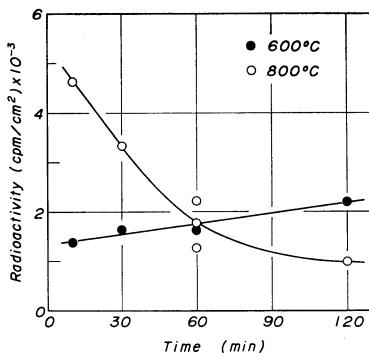


Fig. 6 The relation between the radioactivity of carburized surface and the carburizing time.

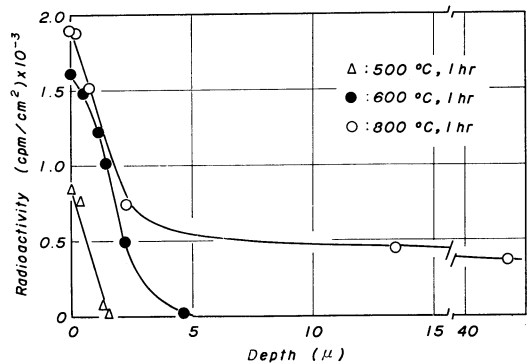


Fig. 7 The depth of carbon penetration at various temperatures.

Table 1 The effect of atmosphere on the carburizing.

Conditions			Results	
Carburizing agent (0.1 g)	Preliminary evacuating temperature (°C)	Carburizing atmosphere (mol)	Radioactivity of steel surface (cpm/cm ²)	Total radioactivity of residual gas (cpm)
NH ₄ -Prussian blue	150	vacuum	1759	22500
	150	vacuum	2237	24200
	350	vacuum	54	6600
	150	NH ₃ : 4.1 × 10 ⁻⁴	4599	36100
	150	H ₂ : 4.1 × 10 ⁻⁴	3758	27900
	150	O ₂ : 4.1 × 10 ⁻⁴	3334	249500
Na-Prussian blue	150	vacuum	206	45500
	150	NH ₃ : 4.1 × 10 ⁻⁴	903	80100

Preliminary evacuating time : 60 min Carburizing temperature : 800°C Carburizing time : 60 min

Table 2 The result of infrared analysis of the decomposed and residual gases.

Conditions				Amount of produced gas (mol)	Composition (%)					
Carburizing agent (0.5 g)	Steel	Carburizing Atmosphere (mol)	Temp. (°C)		CO	CH ₄	CO ₂	HCN	NH ₃	Other gases (N ₂ , H ₂ & others)
NH ₄ -Prussian blue	—	vacuum	400	1.22 × 10 ⁻³	0	0	20.8	52.0	7.6	19.6
	—	vacuum	800	6.43 × 10 ⁻³	22.4	14.2	0	0.3	0	63.1
	exist	vacuum	800	6.27 × 10 ⁻³	20.8	10.8	0	0	0	68.5
	—	NH ₃ : 9.0 × 10 ⁻⁴	800	8.42 × 10 ⁻³	18.5	22.3	0	1.6	0.8	56.8
	exist	NH ₃ : 9.0 × 10 ⁻⁴	800	8.45 × 10 ⁻³	15.4	19.4	0	0	0.2	65.0
	Na-Prussian blue	—	vacuum	800	5.39 × 10 ⁻³	24.2	0.6	3.1	0	0
exist		vacuum	800	5.48 × 10 ⁻³	21.6	1.2	3.1	0	0.5	73.6
—		NH ₃ : 9.0 × 10 ⁻⁴	800	7.74 × 10 ⁻³	20.1	4.2	2.2	0	0.2	73.3
exist		NH ₃ : 9.0 × 10 ⁻⁴	800	7.58 × 10 ⁻³	20.6	4.2	1.3	0	0.3	73.6

Preliminary evacuating temperature : 150°C Preliminary evacuating time : 60 min
Carburizing time : 60 min

た、Na 紺青を用いた場合は、いずれのふん囲気中においても NH₄ 紺青の場合より明らかに浸炭しにくいことがわかる。

そこで、これら紺青を用いたガス浸炭反応における有効成分を究明するために、その分解ガスおよび浸炭実験後の残留ガスについて、赤外分光分析を行なった結果を **Table 2** に示す。表から、試片無しで NH₄ 紺青のみを 400°C で分解した場合、多量の HCN および CO₂ が生成するのに対し、分解温度を 800°C まで上げると、それらのガスがほとんど消失し、代って CO および CH₄ が多量に生成することが明らかである。ここで、CO₂ および CO の酸素は、紺青の結合水の分解により与えられたものである。Na 紺青のみを 800°C で分解した場合は、NH₄ 紺青の場合とほぼ同量の CO が生成するが、CH₄ の生成量はいちじるしく少なく、CO₂ の生成が認められる。また、いずれの紺青の場合も、NH₃ ふん囲気中で分解したさい、CH₄ の生成量がいちじるしく増大している。他方、試片の浸炭実験を行なった場合の残留ガスについても同様に分析したところ、NH₄ 紺青および Na 紺青ともに、いずれの条件下においても CO および CH₄ の量が、試片無しの場合にくらべ減少する傾向が見られた。

参考までに、各浸炭試片表面の硬度を調査したところ (**Fig. 8, 9, 10**)、表面層への浸炭量の多い 700°C 近辺で硬度が極大を示し (**Fig. 8**)、炭素が試片内部に拡散する 800°C 加熱下では、浸炭時間を長くすると、むしろ次第に表面の硬度が減少すること (**Fig. 9**) が見いだされた。なお、NH₄ 紺青の量を増大しても、硬度はほぼ一定値を示しているこ

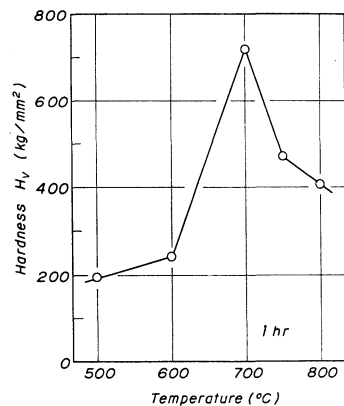


Fig. 8 The hardness of steel carburized vs the carburizing temperature.

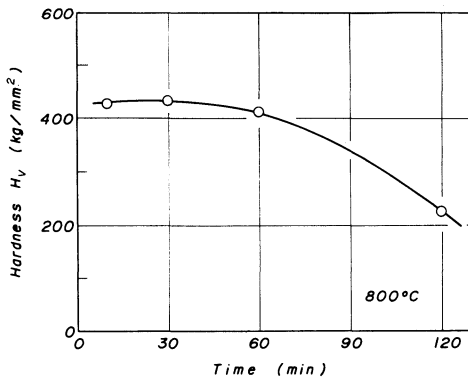


Fig. 9 The hardness of steel carburized vs the carburizing time.

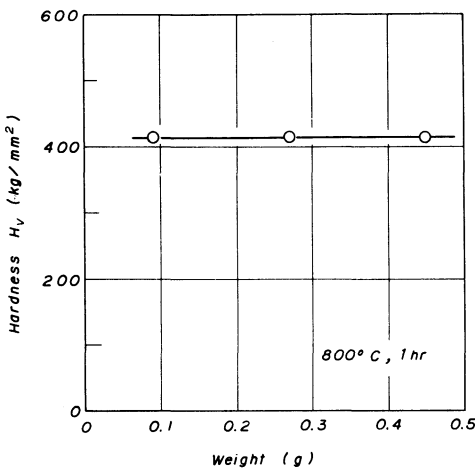


Fig. 10 The hardness of steel carburized vs the weight of Prussian blue.

と(Fig. 10)から, Fig. 4 に示されたように NH_4 紺青による浸炭では, その炭素は試片の表面硬化にはそれほど有効に作用していないことがわかる†.

IV. 考 察

NH_4 紺青を用い各種の温度下で浸炭した場合, 試片表面の浸炭量が 700°C 近辺で極大になること (Fig. 5) については, 700°C より高温 (800°C) になると試片表面層に移行した炭素が内部へ拡散すること (Fig. 7) により表面の浸炭量が減少するためであろう. このことは, Fig. 6 から明らかなように, 表面の浸炭量が低温 (600°C) 浸炭では, 浸炭時間に比例して多少増加するのに対し, 高温 (800°C) 浸炭では減少することから推定される. なおこのさい, 700°C 近辺に鉄の変態点があること⁽²⁾から, その相変化にともなう Hedvall 効果⁽³⁾によって一時的に浸炭が促進される可能性も考えられるが, 今後の検討に待ちたい.

Table 2 から明らかなように, NH_4 紺青分解ガスの成分

† 本反応では, 窒化反応も併発していると考えられるが, ここでは表面炭素濃度と硬度との関係について注目した.

は, 低温 (400°C) 下では HCN および CO_2 が大半を占めているのに対し, 高温 (800°C) 下では主に CO および CH_4 であることから, 本浸炭反応における有効成分は, 低温域 ($400\sim 600^\circ\text{C}$) と高温域 ($600\sim 800^\circ\text{C}$) とで異なると考えられる. すなわち, 低温域では, CO_2 が脱炭性であることが周知されていることから, HCN が浸炭有効成分であると推察される. 一方, 高温域では CO と CH_4 の量が試片を入れることにより減少すること, および CH_4 濃度の高くなる NH_3 ふん囲気中において浸炭量が增大することから, 浸炭有効成分は, CO と CH_4 であると推定できる. さらに, NH_4 紺青を用いて 800°C で浸炭を行なうにあたり, あらかじめ高真空中, 350°C で 1 hr 排気し, 低温分解ガスの主成分である HCN の大半を除去すると, その浸炭量がいちじるしく減少することから, 上に述べた高温域における浸炭有効成分である CO および CH_4 は, 主に低温下で発生した HCN と CO_2 の分解反応により生成するものと推定される. また, H_2 ふん囲気中において浸炭量が增大することについては, NH_3 ふん囲気中の場合に類似し H_2 が浸炭作用のある CH_4 の生成を容易にするためであり, O_2 ふん囲気中では, 気相の炭素濃度がいちじるしく高くなるにもかかわらず, 浸炭反応が阻害されるのは, 脱炭性の CO_2 が多量に生成するためと推定される. なお, 周知のように CH_4 は脱炭性の CO_2 あるいは H_2O (紺青の結合水) を浸炭有効成分である CO と H_2 に変えることから, 多量の CH_4 を発生する NH_4 紺青の有効性を理解することができる. また, Table 2 から Na 紺青を用いた場合, CH_4 の生成量が少ないだけでなく, 脱炭性の CO_2 が生成するために, NH_4 紺青の場合にくらべ浸炭が起りにくい結果 (Table 1) を得たのは当然といえる. これら兩種紺青における CH_4 と CO_2 の生成量の差異は, それら各紺青の組成における水素含有率の違いにより影響されているように思われるが, その反応機構の詳細は今後の研究に待たなければならない.

以上から, NH_4 紺青はきわめて容易に熱分解して浸炭性ガスを発生するものであり, それを用いた浸炭反応では, 700°C 近辺で鋼材表面の炭素量が極大になり, さらに NH_3 ふん囲気中で行なうことによりいちじるしく促進されるという興味ある現象が見いだされた. また, 毒性のない NH_4 紺青を浸炭剤に用いる本法は, Table 2 から明らかなように反応時にも有害物質の発生がほとんど認められず, 公害対策上からもきわめて有望であるといえる.

文 献

- (1) S.Z. Bokshtein: *Investigation of the Structure of Metals by Radioisotope Methods*, AEC-TR 4505 (1961).
- (2) 藤沢昭一: 滴注式ガス浸炭窒化, 日刊工業新聞社, (1969), 16.
- (3) J.A. Hedvall: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **197** (1931), 399.