

(i) Mn-N 二元系に於て常温に安定な相として従来知られてゐる α , ϵ , ζ , η の四相の外に窒素含有量の多い (21%N 附近) 面心立方晶の相 (θ と稱しておく) が存在する。

(ii) 2種の窒化条件 (a) 40mesh 600° 3hr (b) 80mesh 650° 8hr によるものを比較すると、何れも粒子の内部は充分窒化して居らず總體的には勿論 (b) の方が窒化が進

んでゐる。然し窒素含有量の多い θ 相は (b) にはなく却つて (a) の表面に認められる。このことは θ 相は高温になれば安定度を減ずるものなることを暗示する様である。

(1) G. Hägg, Z. Phys. Chem., 4(1929), 346.

* 試料の化学分析も同氏によつて行はれた。

(昭和20年11月20日受理; 本文は詳報とする)

熔融鹽による鋼材の酸化並に脱炭に関する研究 (第5報)

酸化並に脱炭の防止法の研究 (炭素鋼編)

(昭和19年7月本會東京地方講演會に發表)

I. 緒 言

本研究の目的は鹽浴に依る鋼材の加熱に際し鋼材が酸化並に脱炭の侵蝕作用を受ける原因を究明せる結果に基づき、この障害作用を防止せしめて鋼材の鹽浴加熱をして安全ならしむるにある。前數報に於て、鹽浴中に浸漬せる鋼材の酸化並に脱炭の侵蝕作用の原因を究明せる結果、その主なる原因は次のものであることが證明された。(i) 空氣中の酸素の影響、(ii) 空氣中の水分の影響、(iii) 熔劑の吸濕水分の影響、及び(iv) 鹽浴中の不純物たる硫酸根、吸濕性鹽類、炭酸鹽等の影響、即ち(i) 酸素の影響とは溶解酸素が直接に鋼材を酸化するか又は鹽浴が高温に於て大氣中の酸素と反應して Na_2O 又は BaO 等の酸化物を生成し中性鹽浴は鹽基性に變質劣化する。それと同時に Cl_2 を微量ながら生じこれが鋼材を侵蝕する。(ii) 或は(iii) の水分の影響とは大氣中の水分を溶解せるもの及び熔劑の吸濕水分等に依り直接に鋼材を酸化侵蝕するか或は水分が鹽浴に作用し加水分解を惹起して、水酸化物、酸化物又は鹽酸瓦斯等を生じ鋼材はこの鹽酸瓦斯又は再發水蒸氣に依つて酸化、脱炭の侵蝕作用を生ずる。(iv) 硫酸根及びその他の不純物を含有する場合に於てもこれ等が直接に鋼材に作用するか又は上記の如き反應を惹起する事によつて鋼材を侵蝕するかである。従來の研究に依ればこの侵蝕作用は酸素による反應のみの如く、或は硫酸根のみによる原因の如く稱せられたが本研究によれば水分の影響がより重要な原因であることが證明された。結局鹽浴による鋼材の酸化及び脱炭作用は以上種々の原因に依る綜合的結果であることが明らかとなり、これ等の詳細につき前報迄に報告した。本報に於ては以上の鹽浴處理の際に生成せられる鋼材の酸化並に脱炭に關しその防止法に就き研究せる結果を報告する。

II. 實驗方法

實驗方法は中性アルミナ耐火坩堝を用ひ前報と同様の

東京工業大學河上研究室 小川喜代一

注意の下に行つた。即ちこれに精製乾燥せる BaCl_2 30% 及び NaCl 70% 混合鹽を 300g 熔融せしめた。この熔劑を 900° に熔融し、鹽浴を極度に劣化せしむる爲に浴面を過熱水蒸氣により飽和せしめ、或は常態空氣中に於て、或は不純物として硫酸根を包含せしめるなどして實驗を行つた。酸化並に脱炭の防止劑には前述の原因に徴して、酸素及び水分等の悪影響を消除せしむる如きもの、又は従來鹽浴加熱防止劑として擧げられたる物等を用ひた。即ち Mg, Al, Al-Mg (各50% 熔解混合), Al-Fe (各50% 熔解混合), Si, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-V, Fe(3.2%C), CaSi_2 , CaC_2 , CaCN_2 , C, 骨炭 ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 76%), SiO_2 , 硼砂等である。その添加量は鹽浴100瓦につき 0.2, 1.0, 3.0, 及び10瓦で特に斷らざる限り粒度は常に 30mesh に一定に保つた。鋼材試料は前實驗と同様に 0.23%C, 0.6%C, 0.8%C の3種の鋼材を採用しこれ等の試料は鹽浴處理の前後に秤量し、又顯微鏡検査に依つて鋼材の侵蝕状態を觀測した。

III. 實驗結果

(1) 濕潤鹽浴に於ける酸化、脱炭防止效果の比較
本實驗は BaCl_2 30+ NaCl 70% の混合鹽 300g を 900° 一定に熔融せしめ前記3種の炭素鋼を1時間浸漬した。この際鹽浴の酸化、脱炭性を熾烈ならしめんが爲に實驗中は常に過熱水蒸氣を浴面に通じ鹽浴を水蒸氣により飽和せしめた。その結果により良好と認め得るものは Al-Mg, Mg, Si, Fe-Si, C, CaSi_2 等にして鋼材の表面状態その他より最優秀と思はれるものは Al-Mg 及び C, Mg 等である。但し C はその添加量が鹽浴 100g に對し 3g 以上の場合は軟鋼に對して滲炭の可能性がある。又鋼材表面に斑點を生ずるにより精密部品には不適當の様である。Mg, CaSi_2 は鹽浴 100g に對し 3g 程度の添加量で防止效果が充分であることを確認した。

Si 及び Fe-Si は添加量が多量の場合に於てこれ等が直

接に鋼材表面に觸れる時は斑點を生じて表面を汚損する。又これ等の粉末は爐底に沈澱して泥渣状となることが著しく常にその除去を考慮せねばならぬ。

従來の防止劑として屢々重用せられた硼砂は脱炭防止劑としては効果がない。又 SiO_2 も 900° に於ては他の防止劑に劣る。但し高速度鋼の處理の如き著しい高温の場合は別である。鹽浴處理に於ける鋼材試料の重量變化は防止劑の添加量が増加するに従ひ一般に減少してその効果を認めることが出来る。然し Fe-Si, Si は Mg 及び Al-Mg 等に比し著しく重量變化が大である。

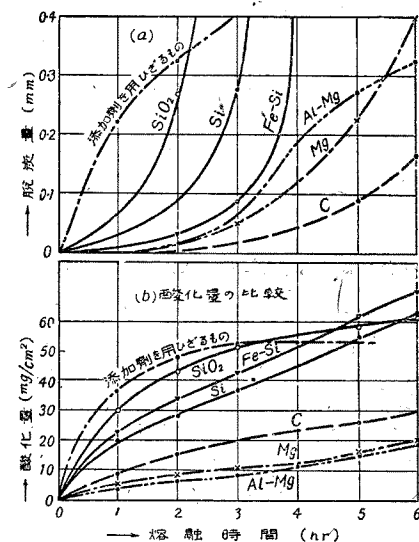
(2) 常態鹽浴に於ける酸化, 脱炭防止效果 鹽浴を特に劣化することなく普通のままの大氣に接して居る状態に於て添加劑の効果を觀測した。鹽浴は前と同様に BaCl_2 30% + NaCl 70%, 浴温 900° , 鋼材の浸漬時間は1時間である。防止劑の添加量は H_2O の 0.1mol に対する當量を算出して用ひた。この實驗結果に依ると, Al-Mg が最も效果大であり處理後の表面も美しい。これに次で Fe-Si, Mg 及び Al, CaSi_2 等が良好であつた。C は添加量が鹽浴 100g に就き 3g の場合に已に滲炭の傾向が見える。酸化量に於ても Al-Mg は重量變化少く Mg も同様に僅少である。重量變化の最大なるものは硼砂であつた。斯様に重量變化の大小よりも防止效果の比較が出来る。尙 Si, Fe-Si, SiO_2 等は脱炭防止劑として有效のものであるが Al-Mg 系に比し重量變化, 即ち酸化量が大である。

(3) 添加劑の大きさの影響 防止劑の粒度による影響を知らんが爲に Si 及び Al-Mg 合金の各々に就き徑約 8 mm の大塊, 30mesh 及び 80mesh の粉末を用ひ實驗を行つた。これ等の結果に依れば Si の場合は塊に比し粒度の小なる方が效果が大で 80mesh の粉末が最も良好であつた。又 Al-Mg に於ては粒度の小なるものより大なる方が防止效果が大きい。

(4) 硫酸根の影響除去に関する實驗 硫酸根の悪影響を除去することを目的として Fe(3.2%C), Al-Mg, Si, CaSi_2 , C 等を添加しその効果を觀測した。これによると硫酸鹽により鋼材の表面は甚しく侵蝕せられる爲に添加劑の效果は脱炭値のみの比較では論じ難いが表面狀況及び脱炭値より考察して Fe(3.2%C) が最も良好であつた。酸化による重量變化に就ても Fe(3.2%C) が最も減少量が小さい。

(5) 添加劑の耐久力試験 鋼材の侵蝕作用に對し, 添加劑の防止效果の耐久力を觀測せんが爲に行つた。試料として 0.6%C の鋼材を用ひた。 BaCl_2 30% + NaCl 70% の混合浴を 300g 熔融しその 100g に對し添加劑 3g の

割合に加へ浴温 900° に於て鋼材の浸漬時間は 1 時間乃至 6 時間とし, 脱炭並に酸化狀況を觀測した。實驗中は鹽浴に過熱水蒸氣を飽和せしめた。この結果を第 1 圖(a) に示す。これに依れば脱炭については Mg, Al-Mg, Fe-Si 等は耐久性の大なることが判かる。これ等防止劑の特性の異なる點は 3 時間程度經過するも Mg 及び Al-Mg の劣化は緩慢であるに反し, Fe-Si は 3 時間を經過すると急速に劣化することである。C は効果が著しく大であるが注意せざれば滲炭の影響を及ぼす。なほ如何なる條件に於ても Mg 系の添加劑は處理後の金屬表面が頗る美しい特徴を持つ。次に酸化量は第 1 圖(b) に於て明らかなの如く, 何れも浸漬時間の延長に従ひ次第に増加するが, SiO_2 , Fe-Si, Si は Mg 及び Al-Mg 等に比し頗る大なる酸化量を示す。



第 1 圖

IV. 總 括

實驗結果を綜合すれば浴温 900° に於ける添加防止劑としては Al-Mg (各 50% 熔解混合), Mg 又は Fe-Si, Si 等が有效である。但し Mg 系に比し Si 系のものは重量變化を大きく示す。C も頗る有效であるが添加量に注意を要す。添加劑の粒度に關しては, Al-Mg 系は大なるが良く Fe-Si 系は小なるものが效果が大きい。

硫酸根の影響に對しては Fe(3.2%C) 最も效果あり C に次ぐ。尙添加劑の耐久防止效果に就き比較するに Fe-Si 系のものは熔融後 3 時間前後に於て急速なる劣化を示し Al-Mg 系のものと傾向を異にする。

本研究を遂行するに當り終始御指導を賜つた河上先生に對し謹んで感謝の意を表するものである。

(昭和 19 年 7 月 12 日受理)