

改良滲炭窒化劑の時効硬化現象  
その他について

The Phenomenon of Age Hardening and  
its Applications by the Improved Carba-  
rizing and Nitriding Powder.

鹽田 信雄 (Nobuo SHIOTA)

**Abstract**—Although a number of investigators have studied on the surface treatment by the carbarizing or nitriding method, it has not been recognized about the special ageing phenomenon of hardened layers in carbon steels or special steels as obtained by the author. From the above experiment, it is an effective method to protect the quench cracking of the metals.

The characteristics obtained may be summarized as follows ;

- a.) it controls the poisonous properties by cyanide base.
- b.) the consumption of hardening powder is very little.
- c.) it protects the decreament of carbarizing or nitriding action by the contact oxidation with the atmosphere.
- d.) the promotive action of the hardening velocity.
- e.) simple and accurative method.
- f.) the protection of decarbarization through the treatments of tool steels.

It is seemed probably that the ageing phenomenon rises in the precipitation of  $\gamma'(\text{Fe}_3\text{N})$ ,  $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{N}_z$  and  $\text{Fe}_n\text{Cr}_l\text{N}_m$  into the hardened layer of the steel, and that it is very noticable fact that the age hardening at the room temperature has only been recognized in the series of the complex light alloy as duralumin.

---

## 1. 緒 論

固体滲炭窒素化剤によつて表面硬化を行う際、薄肉の硬化層で充分な場合が屢々起つてくるのであるが、従来問題にされてゐた CN 基の猛毒性の除去、又は薬品の消耗を僅少ならしめ、或は大気との接触酸化による滲炭窒化作用の減退を防止して而も滲炭窒化速度を早めることが望まれてゐたのであるが特に使用経費が高ばらずに簡便且つ確実な方法と想われる一実験を行ひ、これが今迄の表面硬化剤と異つた所謂時効硬化現象を呈する事実と相俟つて可成り上述の期待に副い得る結果が認められたので此処に取纏めて報告する次第である。

## 2. 実験試料及び試験方法

供試料はアームコ鉄、軟鋼、半硬鋼、硬鋼及び高速度鋼第二種の 5 種類であり、本実験に使用した滲炭窒化並びに促進剤の組成は赤血塩類の混合粉末である。(以後 H.99 硬化剤と呼称する)

試験方法は爾來幾多の研究者に依つて認められてゐる如く、<sup>(1)</sup> 滲炭窒化の適温と C 及び N 量の関係曲線から窒化処理のみの試料は 500°、~550°、滲炭窒化処理は 830° に各時間保持した後 550° の電気炉に移して後徐冷し然る後 830° に再加熱して水、油、10% H.99 硬化剤水溶液に焼入した試料及び 830° (高速度鋼の場合は約 1300°) に硬化剤塗抹試料を加熱保持して直ちに各液に投入焼入を行つたものについて時効硬化をショアー硬度及び硝子の引掻疵の鮮鋭度より判定すると共に電気抵抗の変化と一部光学及び電子顕微鏡的な観察を行つた。

## 3. 実験結果

実験結果を総括すると Table. 1 に示す如くなる。表から判る如く此の硬化剤は次の如き特徴を示してゐることが認められる。

- a.) 薄肉ではあるが (0.1mm) 何れの試料でも窒化が迅速に行われてゐる。
- b.) 炭素鋼についての滲炭窒化後に於ける時効硬化の代表的例を示すと Fig. 1 の如く経過時間と共に常温でも短時間の内に急激な硬度上昇を示して硝子に鮮鋭な疵のつくことが認められる。破線は窒化処理を正規に施さぬ場合の硬化曲線であり上述の曲線の約半量程度の時効硬化現象を示してゐる。尙窒化処理のみ

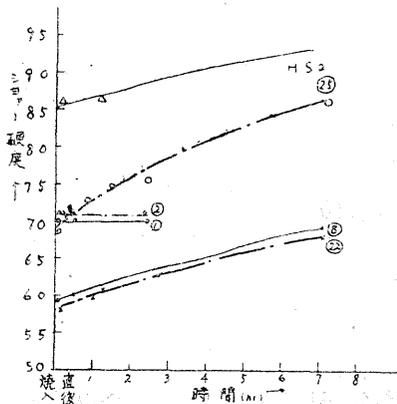
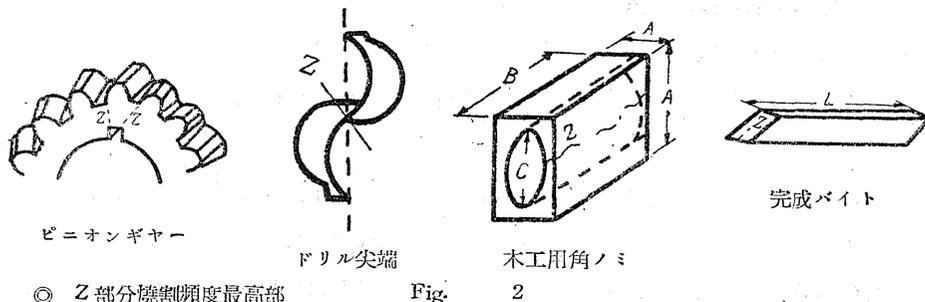


Fig. 1

の場合にも可成この現象は著しい。これ等は木炭に 30% の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を促進剤として混入した従来の固体滲炭剤又は KCN 等には全く認められぬ現象であることは注目されてよい。

- c.) (b) の項目に関連して硬化剤塗抹試料の焼入直後の硬度は比較的小さいので焼入歪も少く従つて焼割防止の有力な一法であることが判る。この事実は高炭素鋼及び高速度鋼等の熱処理に際して特に効果的であり、焼割れは皆無に近い。
- d.) 尚、Fig. 2 に示す如き複雑な形状の硬鋼、高速度鋼の焼入液として約 10% 硬化剤水溶液を使用すれば焼割防止に有力な効果のあることが認められ、同時に Fig. 1 に示



◎ Z 部分焼割頻度最高部

Fig. 2

された如く硬鋼では矢張り顕著な時効硬化現象を示してゐる。(究極硬度は水焼入と略々同一であるが)水或は油焼入材では硬化現象は認められない。

- e.) 滲炭窒化を施した高速度鋼の切削能力が極めて良好になることは近年佐藤博士等<sup>(2)</sup>に依つて指摘された所であるが、上述の実験結果と同様、Fig. 1 に示す如く時効時間と硬度の関係曲線より硬化剤添加水溶液焼入でも僅か乍ら硬化現象が認められて而も切削能力は良好である。

#### 4. 総 括

f.) 緒論にも述べた如く

- (イ) CN 基の猛毒性を抑止し
- (ロ) 薬品の消耗を僅少ならしめ
- (ハ) 大気との接触酸化による滲炭窒化作用の減退を防止し
- (ニ) 滲炭窒化速度を早め
- (ホ) 使用経費が嵩ばらず
- (ヘ) 簡便且つ確実な方法

であると想われる理由の一つは添加元素 Cr (幾分 Al も) の Fe 表面への拡散現象に伴う滲炭窒化促進の効果が考へられる。而もハロゲン化合物を熔剤として硬化剤表面を強固に保護する作用を行つてゐる。

Table. 1

| 1       | 2               | 3       | 4         | 5       | 6          | 7          | 8       | 9         | 10      | 11  | 12  | 13         | 14         | 15 | 16 | 17           | 18 | 19         | 20           | 21           | 22         | 23         | 24         | 25       | 26             | 27        | 28  | 29        | 30    | 31          | 32    |    |  |  |
|---------|-----------------|---------|-----------|---------|------------|------------|---------|-----------|---------|-----|-----|------------|------------|----|----|--------------|----|------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|----------|----------------|-----------|-----|-----------|-------|-------------|-------|----|--|--|
| 素材名稱市販品 | 炭素含有量%          | 素材硬度シヨア | 素材表面脱炭状態m | 藥品塗抹回数  | 第一次熱浸炭時度C° | 全温度保持時間(分) | 焼入レ温度C° | 藥品処理後有空中無 | 藥液急冷H99 | 水急冷 | 油急冷 | 第二次熱處理時度C° | 全温度保持時間(分) |    |    | 直後第二次熱處理後焼入度 |    | 第一次焼入直後ノ硬度 | 其ノ後4/1時間後ノ硬度 | 其ノ後2/1時間後ノ硬度 | 其ノ後1時間後ノ硬度 | 其ノ後5時間後ノ硬度 | 其ノ後5時間後ノ硬度 | 検査ニ依ル鮮明度 | 試材ノ寸法          | 焼入レ後廿四時間後 |     | 焼入レニ依ル焼ツレ | ノズル   | 丸ヤリ判定硬度測定ニ度 | 摘     |    |  |  |
| 1       | アームコ鉄           | 0.03    | 13        |         | 820        | 120        | 850     |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 70B        |              | 70           |            | 70         |            | 8        | 6×10×13        | 無         |     |           | 0.55  | 70          | 以テ    |    |  |  |
| 2       | 軟鋼              | 0.2     | 16        |         | 820        | "          | "       |           |         | "   |     |            |            |    |    |              |    | 71B        |              | 71           |            | 71         |            | "        | "              | "         |     |           | 0.47  | 71          | ノミ    |    |  |  |
| 3       | アームコ鉄           | 0.03    | 13        |         |            |            |         | 1         |         |     |     | 550        | 15         |    |    |              |    |            |              |              |            |            |            | C        | "              | "         |     |           |       |             | 以テ    |    |  |  |
| 4       | "               | "       | "         |         | 850        | 15         | 850     | 有         | 0       |     |     | "          | "          |    |    |              |    | 20C        | 23           | 28           | 28         | 28         |            | BB       | "              | "         |     |           | 0.07  | 80          | 下ハ    |    |  |  |
| 5       | 軟鋼              | 0.2     | 16        |         | "          | "          |         |           |         |     |     | 550        | "          |    |    |              |    |            |              |              |            |            |            | B        | "              | "         |     |           |       | 65          | 9     |    |  |  |
| 6       | "               | "       | "         |         | 850        | "          | "       | 有         | 0       |     |     | 550        | "          |    |    |              |    | 26B        | 33           | 35           | 35         | 35         | 48         | BB       | "              | "         |     |           | 0.06  | 80          | 9     |    |  |  |
| 7       | アームコ鉄           | 0.03    | 13        |         |            |            |         | 1         |         |     |     | "          | 30         |    |    |              |    |            |              |              |            |            |            | B        | "              | "         |     |           |       | 65          | ニ     |    |  |  |
| 8       | "               | "       | "         |         | 850        | 30         | ≒900    | 有         | 0       |     |     | "          | "          |    |    |              |    | 22B        |              | 60           |            |            | 68         | AA       | "              | "         |     |           | 0.65  | 90~95       | ョ     |    |  |  |
| 9       | 軟鋼              | 0.2     | 16        |         |            |            |         | 1         |         |     |     | "          | "          |    |    |              |    |            |              |              |            |            |            | B        | "              | "         |     |           |       | 65~75       | ル     |    |  |  |
| 10      | "               | "       | "         |         | 820        | 30         | ≒900    | 有         | 0       |     |     | "          | "          |    |    |              |    | 21C        |              | 55           | 55         |            | 60         | AA       | "              | "         |     |           | 0.45  | 90~95       |       |    |  |  |
| 11      | アームコ鉄           | 0.03    | 13        |         | 820        | 45         | ≒900    | 有         | 0       |     |     | 550        | 45         |    |    |              |    | 21B        | 59B          | 63           | 66         |            | 66         | 66       | A              | "         | "   |           |       | 0.65        | 85~90 |    |  |  |
| 12      | 軟鋼              | 0.2     | 16        |         | 820        | 45         | ≒900    | 有         | 0       |     |     | 550        | 45         |    |    |              |    | 23B        | 54B          | 55           |            |            | 59         | A        | "              | "         |     |           | 0.38  | 80~85       |       |    |  |  |
| 13      | アームコ鉄           | 0.03    | 13        |         | 820        | 60         | ≒900    | 有         | 0       |     |     | 550        | 60         |    |    |              |    | 21B        | 45B          | 46           | 53         | 55         | 59         | AA       | "              | "         |     |           | 0.70  | 88~90       |       |    |  |  |
| 14      | 軟鋼              | 0.2     | 16        |         | 820        | 60         | ≒900    | 有         |         |     |     | "          | "          |    |    |              |    | 23         | 30B          | 35           |            | 35         | 45         | A        | "              | "         |     |           | 0.5   | 80~85       |       |    |  |  |
| 15      | 硬鋼              | 0.6     | 30        |         |            |            | 850     |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 69         |              |              |            |            | 69         | B        | "              | "         |     |           |       | 75~80       |       |    |  |  |
| 16      | "               | 0.1     | 33        |         |            |            | 850     |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 75         |              |              |            |            | 75         | A        | 不定形            |           | 有   |           | 80~85 | 別           |       |    |  |  |
| 17      | "               | 0.1     | 33        |         |            |            | "       |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 60         |              |              |            |            | 73         | AA       | "              |           | 無   |           | 85~89 | 通           |       |    |  |  |
| 18      | "               | "       | "         |         |            |            | "       |           |         |     | 0   |            |            |    |    |              |    | 73         |              |              |            |            | 73         | B        | "              |           | "   |           | 75~80 |             |       |    |  |  |
| 19      | 東郷              |         | 67~69     |         |            |            | "       |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 85         |              |              |            |            | 89         | 93       | AA             | 5/8丸      |     |           |       | 95          |       |    |  |  |
| 20      | 高炭素鋼            |         | 45~46     |         |            |            | "       |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 77         |              |              |            |            | 81         | 87       | AA             | 3/4角      |     |           |       | 91          |       |    |  |  |
| 21      | 軟鋼              | 0.3     | 41        |         | ≒900       | 30         | "       |           |         | 0   |     | 550        | 30         |    |    |              |    | 55         |              |              |            |            | 56         | 65       | AA             | 5/8丸      |     |           |       | 90~95       |       |    |  |  |
| 22      | "               | 0.3     | 17        |         | ≒900       | 30         | "       |           |         | 0   |     | 550        | 30         |    |    |              |    | 57         |              |              |            |            | 62         | 67       | AA             | 50中       |     |           |       | 90~95       |       |    |  |  |
| 23      | H.S. 2種         |         | 58~63     |         |            |            | 1200    |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 85         |              |              |            |            | 87         | 93       |                | 5/8角      |     |           |       |             |       |    |  |  |
| 24      | 軟鋼              | 0.3     | 17        |         | 850        | 30         | 850     |           |         | 0   |     | 550        | 30         |    |    |              |    | 56         |              |              |            |            | 56         | 56       | D              | 50中       |     |           |       | 56          |       |    |  |  |
| 25      | Ni-Cr鋼          |         | 44        |         |            |            | 850     |           |         | 0   |     |            |            |    |    |              |    | 55         |              |              |            |            | 58         | 64       |                | 30中       | ノズル |           |       |             | 64    |    |  |  |
| 26      | ドリルロッド          | 0.9     | 24        | 0.5 m/m | 850        | 30         |         |           |         |     |     | 550        | 30         |    |    |              |    | 72<br>78   | BB           |              |            |            | 77<br>80   | 77<br>80 | 80~83<br>AA    | 8.5<br>中丸 |     |           |       |             | 80~83 |    |  |  |
| 27      | "               | "       | 42        |         |            |            |         |           |         |     |     | 550        | 60         |    |    |              |    | 52<br>67   |              |              |            |            | 53<br>73   | 72<br>75 | 72<br>76       | 88        | AA  | 9中        |       |             |       | 88 |  |  |
| 28      | "               | "       | 40        |         | 830        | 10         |         | 有         | 0       |     |     |            |            |    |    |              |    | 65<br>67   |              |              |            |            | 62<br>78   | 72       | 78<br>84<br>99 | 89        | AA  | 9中        |       |             |       | 89 |  |  |
| 29      |                 |         |           |         |            |            |         |           |         |     |     |            |            |    |    |              |    |            |              |              |            |            |            |          |                |           |     |           |       |             |       |    |  |  |
| 30      |                 |         |           |         |            |            |         |           |         |     |     |            |            |    |    |              |    |            |              |              |            |            |            |          |                |           |     |           |       |             |       |    |  |  |
| 31      | 鑄鉄ニテルド<br>ス酸素利用 |         |           |         |            |            |         |           |         |     |     |            |            |    |    |              |    | 55<br>60   |              |              |            |            |            |          |                |           |     |           |       |             |       |    |  |  |

摘 要

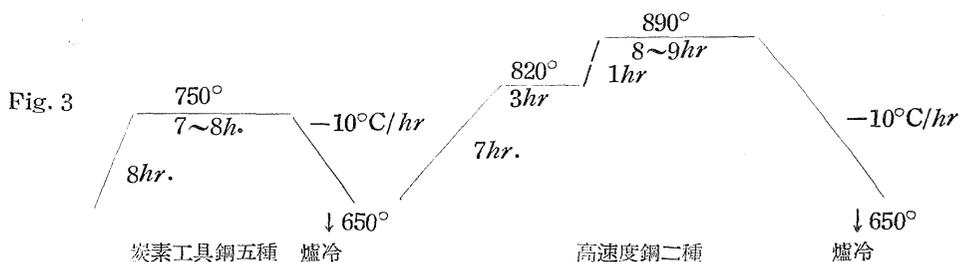
AA = 最高硬度トシテ90-95(シヨア) ガラス鮮明  
 A = 準 " 80-90 } = 傷ク  
 BB = 準々 " 75-80 } ガラス傷カズカスル  
 B = 低硬度 65-75 }  
 C = 低低 " 55-65 全ク傷カズ  
 CC = パネ硬度 45-55 ハンマーニテ疵ツキ  
 D 最低 " 32-45 伸展性アリ折レズ

g.) その為、特殊鋼の滲炭窒化或は鑄鉄の窒化処理等にも有力な効果を發揮するものと想われる。

h.) 表面滲炭窒化部を硬化する目的で行う所謂“二次焼入”もこの時効硬化現象等を考慮して省略する可能性は充分に考へられる所である。

### ◎ 補 遺

工具鋼の焼鈍処理には下記の如く長時間の処理を必要とし、且つ脱炭防止の為、炭粉



15% 及び石灰 75% の充填物による箱鈍が普通に行われてゐる。それにも拘らず 0.4~0.6 mm 厚の脱炭層の発生することは屢々認められる所であり、この脱炭層の存在は焼入に際しての焼割或は焼ムラの原因となり最も回避されるべき問題の一つである。その為、酸性気圏処理を施して故意に酸化鉄を形成せしめてスケールを焼入後に化学的処理等に依つて除去する方法、或は消極的な手段として此の脱炭層を切削する方法等が採られてゐるが何れも可成りの労力と材料の損耗は免れ難い。勿論熱間圧延の行程に於ける脱炭も見逃し難い。此の際、著者等は上記の改良滲炭窒化剤を薄く塗布して Table. 2 に示す如き組成の炭素工具鋼につき脱炭作用の防止に略々成功することが出来た。\*

Table. 2

| 組成<br>種類 | C   | Si   | Mn   | P     | S     | Fe   |
|----------|-----|------|------|-------|-------|------|
| 炭素工具鋼    | 0.9 | 0.25 | <0.5 | <0.03 | <0.03 | Res. |

即ち最初圧延したのみの 9mmφ の母線から 8.5φ に熱間引抜或は 7φ に切削加工して以後焼鈍処理を行つたものである。今迄の箱鈍では Photo. 1 に示す如く脱炭層が不均一に外周を帯状にして認められ又焼鈍箱の消耗は見逃せない。箱鈍脱炭後に此の硬化剤で滲炭窒化して脱炭層を除去することは不適(厚み薄)且つ不経済である。Photo. 2 は 550° で 1hr. 窒化処理のみを行つたもので窒化部—脱炭部—最硬鋼組織の三段からなつてゐる。

次に 9φ の母線をその假、硬化剤を塗布して同一の焼鈍処理を行つた試料では Photo. 3 に示す如く滲炭層の存在も確然としないが同時に脱炭層の存在は認められない。

\* 理研製鋼株式会社の依頼によつた。

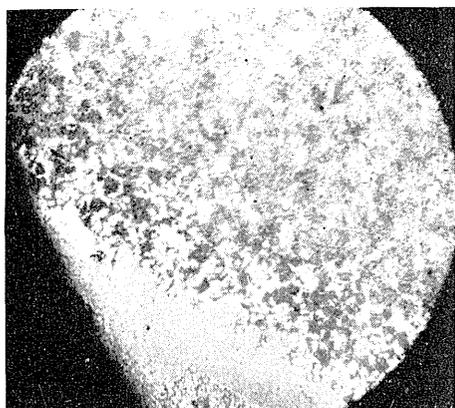


Photo. 1 ×300

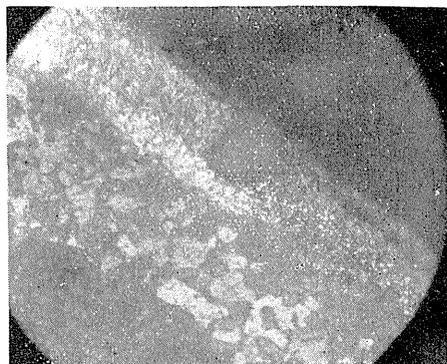


Photo. 2 ×500

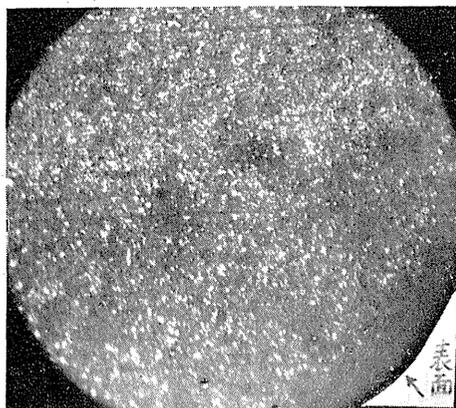


Photo. 3 ×100

勿論、充填物による箱鈍を行つた試料では Photo. 1 と同様に脱炭層が現われてゐる。斯くの如き脱炭防止は高速度工具鋼についても云える所で而も“割れず硬い”焼入に近年応用されてきてゐる  $400\sim 600^\circ$  の恒温変態を利用した熱浴焼入の手間も此の硬化剤によつて省略する可能性は充分に考えられる。此の素材からドリル、バイト類の工具に成形して前述の如く(滲炭)窒化を行えば切削寿命の点からも極めて効果的であらう。尚バネ鋼の熱処理にもこの考えから

脱炭の防止及び疲労強度の増加が<sup>(3)</sup>期待されうるであらう。Photo. 4 及び 5 は、滲炭窒化した軟鋼及び最硬鋼の表层附近を拡大したものである。尚、焼入後の所謂、焼曲りの直しも時効現象から焼入直後の常温で行ひうる可能性があり、同時に鋼材の耐蝕、耐銹性が著しく良好となつてゐる。

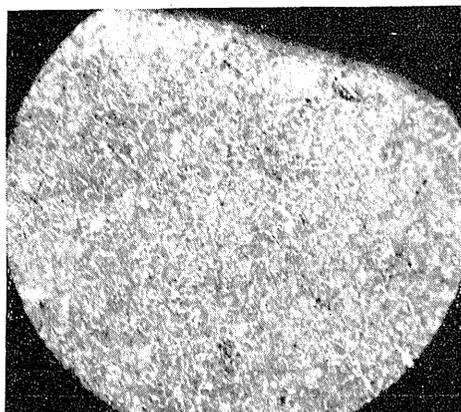


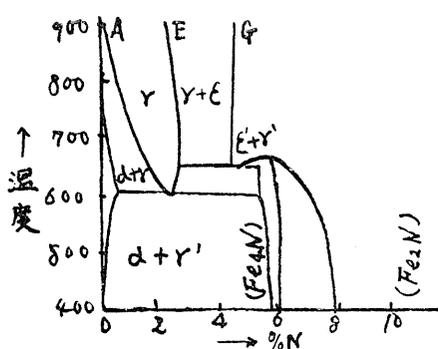
Photo. 4 ×300



Photo. 5 ×100

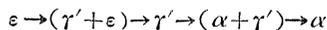
## 5. 結果の考察, 時効性について

炭素鋼或は高速度鋼が焼入後に常温時効を行つてショアー硬度で10以上の時効硬化を為すことは到底考えられない。即ち表面硬化に与る滲炭窒化層にその原因は歸せられるべきであらう。その内、上述の実験結果と Table. 1 とから滲炭よりも寧ろ窒化作用にその主因があるものと考えられる。Fig. 4 は Lehrer<sup>(4)</sup>に依つて決定された Fe-N 二元系鉄側状態図の略図であり、安定相は次の4種である。

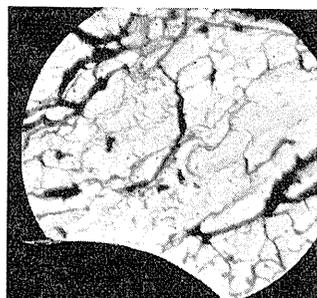


Fe-N 状態図

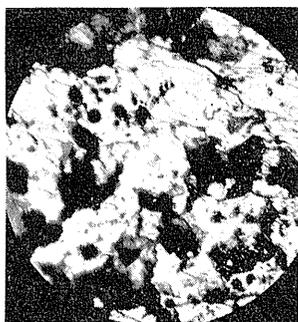
$\alpha$ : N を固溶した  $\alpha$  鉄 体心立方晶  
 $\gamma$ : N を固溶した  $\gamma$  鉄 面心立方晶  
 $\gamma'$ :  $\text{Fe}_4\text{N}$  (N, 5.9%) なる窒化鉄を礎体とした固溶体 面心立方晶  
 $\epsilon$ :  $\text{Fe}_2\text{N}$  (N, 11.1%) なる窒化鉄を礎体とした固溶体 稠密六方晶  
 即ち純鉄を 550° 前後で長時間窒化処理した組織は一般に外周から内部に向つて次の如き順序で変化する。



而して現今迄、窒化処理による表面硬化法に斯かる時効現象の認められなかつた理由の一つは著者等の方法では窒化時間が 30min~1 hr. であるのに反し、概して窒化処理に数十~数百時間を要してゐること及び改良窒化剤中のハロゲン化物等の存在に起因してゐるものと考えられる。即ち Photo. 2 に示される如く短時間窒化による試料の外周は 591° に最大溶解度限を有する  $\alpha$  固溶体の焼入によつて  $\alpha$  から  $\alpha + \gamma'$  の析出作用等が大きく効いてゐる可能性は他の時効性合金からも充分に考えられる。此の際、外周部は勿論  $\gamma'$  又は  $\epsilon$  化合物への進行は起つて居らない状態であらう。尙此の  $\gamma'$  の析出と併せて  $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{N}_z$  或は  $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{N}_m$  たる複窒化物の析出が考えられる。Photo. 2 の窒化層、脱炭層及び炭素鋼の三段組織及び Photo. 4 の滲炭窒化した部分の電子顕微鏡写真を示すと夫々 Photo. 6, 7 及び 8 の如くである。



Phot. 6 ×3.000



Phot. 7 ×3.000



Phot. 8 ×3.000

Photo. 6 は脱炭層で略々純鉄に近い不純物のない綺麗な組織であり、之に窒化処理を施した部分の組織を Photo. 7 に示す。即ちモザイク粒は細かく且つモザイク粒界に黒点が点在してゐる。(大きな黒色部分は異なる。) 恐らく N の Fe 中への固溶によつてモザイク粒界は細かくなると同時に  $\gamma'$  なる窒化鉄又は複窒化物の粒界析出を促してゐるものであらう。Photo. 8 は此の硬化剤による滲炭窒化層部分の組織で余計に粒界は細かくなると同時に黒色斑点の存在が認められる。

尚 1% 炭素鋼, 軟鋼, 高速度鋼を滲炭窒化して焼入直後からの比抵抗変化を測定すると Fig. 5 の如くなる。之から比抵抗の時間的变化にも特異現象が認められる。

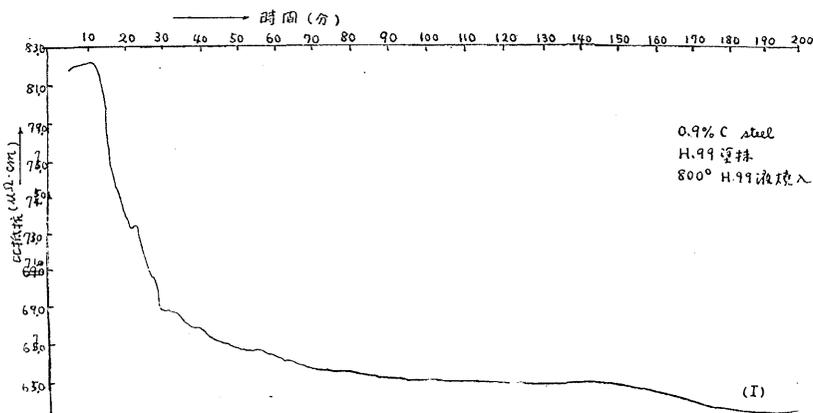


Fig. 5 (a)

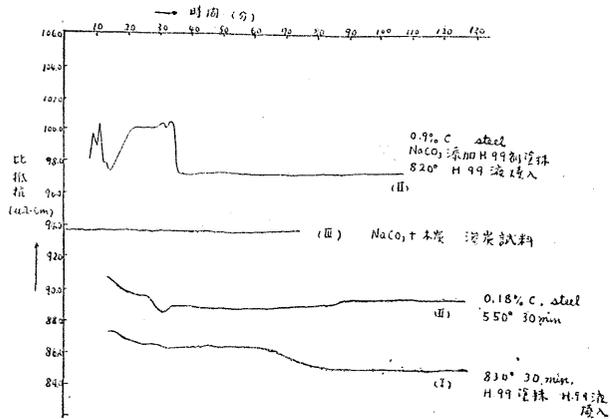


Fig. 5 (b)

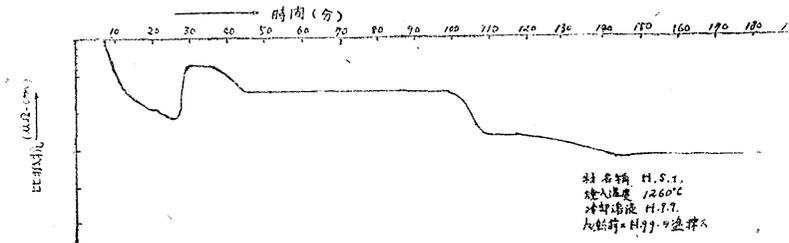


Fig. 5 (c)

### 6. 結 論

この滲炭窒化層は緒言にも述べた如く比較的肉薄である為、Table. 1 に示す如く硬化度は低いけれども硝子疵試験によつても表面は可成の硬化率を示してゐるものと考へられ、工具鋼等の表面硬化には毫も支障を来さぬものが多いと思われる。

尙、常温時効硬化の著しいものとしてはデュラルミン、超デュラルミン (24S) 等一連の多元系軽合金に殆ど限られてゐる今日、前述の時効硬化現象は等しく刮目されてよい。Fe-N二元系に於ける  $Fe_4N(\gamma')$  の析出硬化は焼戻の場合にのみ初めて認められることが知られて居り、<sup>(9)</sup> 斯かる現象はデュラルミン同様、多元系状態図に於ける  $Fe_xAl_yN_z$ ,  $Fe_kCr_lN_m$  等の複窒化物の析出と相俟つて誘起されるものと想われる。この硬化剤の特徴については“総括”に述べた所であるが、時効性の問題に関する詳細は次の機会に譲り度い。

尙、此の研究は元多賀精機社長白石輝雄氏との共同によるものであることを附記し、併せて終始激励と有益なる御援助を載いた茨城大学工学部及び金属工学科の方々に深謝する。

## 参 考 文 献

- (1) 例へば河上：金属学大系. 第6卷. 152
- (2) 佐藤, 角川, 豊久：金属学会講演 昭和19年4月
- (3) 濱住：鋼及び特殊鋼 P.339
- (4) E. Lehrer：Z. Electrochem, 36 (1930), 383; 37 (1930), 460
- (5) W. Köster：Z. Metallkde. 22 (1930), 289