

# 窒素雰囲気中で炭化処理した有機物を利用した 低炭素鋼の固体浸炭処理

温井 淳太<sup>1,\*1</sup> 西本 明生<sup>2</sup> 赤松 勝也<sup>2,\*2</sup>

<sup>1</sup>関西大学大学院理工学研究科

<sup>2</sup>関西大学化学生命工学部化学・物質工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 4 (2013), pp. 153-158  
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

## Solid-Carburizing Process of Low Carbon Steel with Carbonized Organics in Nitrogen Atmosphere

Junta Nukui<sup>1,\*1</sup>, Akio Nishimoto<sup>2</sup> and Katsuya Akamatsu<sup>2,\*2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita 564-8680

To apply carbonized organics to solid-carburizing compounds, a low carbon steel, S15C substrate, was solid-carburized at 1223 K for 18.0 ks in air with various carbonized organics in nitrogen atmosphere. Each organic changed to the black carbonized matter after carbonizing at 723 K, whereas almost organics kept a shape during carbonizing. X-ray diffraction (XRD) results show that  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , both KCl and  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  were identified on the surface of carbonized meat and bone meal which is organic animal products, carbonized potato, pumpkin and eggplant which are organic plant products, commercial solid-carburizing powder and milled egg shell powder, respectively. As a result of cross-sectional morphology, the martensitic structure was clearly observed on the surface region of each solid-carburized S15C sample after quenching. Hardened layer depth of most samples solid-carburized with various carbonized organics were comparable to the sample treated with commercial solid-carburizing powder, or more. These results indicate that the carbonate in solid-carburizing compounds acts as energizer for solid-carburizing process and carbonized organics and milled egg shell powder can also be used as compounds and energizer for solid-carburizing process, respectively.

(Received October 12, 2012; Accepted January 21, 2013; Published April 1, 2013)

**Keywords:** carbonization, organics, surface modification, solid-carburizing, quenching, low carbon steel, carburizing energizer, martensitic structure, carbonate

## 1. 緒 言

現在、有機性廃棄物による環境負荷が社会問題となっており、これらを廃棄するのではなく、資源としてとらえ有効に利活用することが深刻化する地球温暖化の防止や循環型社会の形成などの観点から強く求められている<sup>1)</sup>。これまで有機性廃棄物の大部分は焼却処理が行われてきたが、焼却は地球温暖化の一つの要因とされる二酸化炭素を多く排出するなど、今後継続して処理を行うことが困難な状況にある。また、資源循環の形成に向け、廃棄物に含まれている炭素の有効利用の観点から炭化システムの導入が各地で進められている<sup>2)</sup>。炭化処理は有機性廃棄物を無酸素または低酸素条件下で加熱することで、分解されやすい有機炭素分を比較的安定な固定炭素に変換可能である。このため、この処理は二酸化炭素やメタンの排出抑制効果を有し<sup>2)</sup>、安定化した炭素分は

利用価値の高い素材利用<sup>3)</sup>、エネルギー利用<sup>4,5)</sup>への期待から、焼却処理の代替技術として注目されている。炭化処理により生成した炭素は肥料効果や土壌改良効果を持つことが報告されている<sup>6)</sup>。また、近年では発熱体として火力発電に適用する研究が行われている例もあり<sup>7)</sup>、様々な再利用法が考えられている。しかしながら、付加価値の高い再資源化方法という面から評価すると、新たな用途開発が必要であると考えられる<sup>8,9)</sup>。

近年、資源の枯渇問題や材料の長寿命化の要求から、表面改質処理の重要性が高まっている<sup>10-14)</sup>。そのなかでも浸炭処理法は耐摩耗性とともに残留圧縮応力が付与されることから疲労強度が向上するという利点があるため、ギアやシャフトなどトライボロジーが対象とする様々な材料の長寿命化に役立ち広く適用されている<sup>15)</sup>。一般に浸炭処理として、木炭を主とした賦与剤を用いる固体浸炭法<sup>16)</sup>、ナトリウムやカリウムのシアン化物を用いる液体浸炭法<sup>17)</sup>、プロパンまたはブタンと空気中の酸素との反応で生成した一酸化炭素によって炭素を処理材に浸入させるガス浸炭法<sup>18)</sup>、炭化水素系ガスを含む低真空中でグロー放電によって形成されたプラ

\*1 関西大学大学院生 (Graduate Student, Kansai University)

\*2 関西大学名誉教授 (Professor Emeritus, Kansai University)

ズマを利用するプラズマ浸炭法<sup>19-21)</sup>が行われている。このなかで、もっとも古くから工業化されている固体の炭素を利用した固体浸炭法は、様々な国で多くの研究がなされ<sup>22-24)</sup>、その応用方法も多数開発されていることから、工業的有用性は大きいといえる。また、有機物の炭化処理材には炭素とともに有機物由来の窒素が含まれているため、浸入窒素の影響で処理材の焼入れ性の向上や  $A_1$  変態点の低下により、焼入れ変形や焼割れが抑制されるなど、浸炭処理材の特性向上が期待できる。そこで本研究では、有機性廃棄物を不活性ガスである窒素雰囲気下において炭化処理を施し、生成した炭素の有効利用方法として表面改質処理の一つである固体浸炭処理における賦与剤に適用することを目的として、低炭素鋼に対して浸炭焼入れ処理を行った。また、得られた試料に対して処理表面の構成相の同定、組織等を分析することにより炭化処理を施した各種有機物の浸炭特性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

実験試料として、機械構造用炭素鋼 S15C (Fe-0.15 mass% C,  $\phi 10 \times 5$  mm) を用いた。固体浸炭処理に先立ち、試料表面をエメリー紙で #1200 まで研磨し、その後固体浸炭処理に供した。賦与剤として炭化処理を施した肉骨粉、ジャガイモ、カボチャ、ナスおよび市販されている固体浸炭剤を使用した。また、浸炭促進剤の代替材料となる鶏卵の殻と肉骨粉を 3:7 の割合で混合した粉末も賦与剤として使用した。Fig. 1 に炭化処理で用いた装置の概略図を示す。有機物の炭化処理は、真空ポンプを用いて炉内を減圧し、窒素雰囲気下において処理温度 723 K、処理時間 14.4 ks の条件で行った。その後、得られた炭化処理材を乳鉢および乳棒で碎き粉末とした。そして、その炭化処理粉末を賦与剤として試料とともにるつぼ内に埋め込み、粘土で密閉した後、大気雰囲気下において処理温度 1223 K、処理時間 18.0 ks の条件で固体浸炭処理を行った。温度測定についてはクロメル・アルメル熱電対を用い、炉内中央の温度を測定温度とした。固体浸炭処理した試料については、真空ポンプを用いて

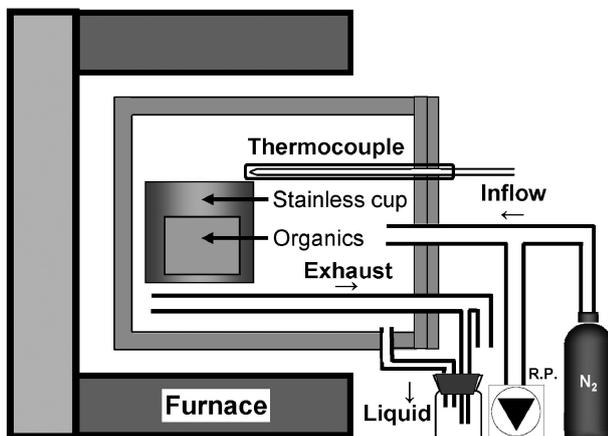


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for carbonizing process.

炉内を減圧し、アルゴン雰囲気下において 1173 K で 1.8 ks 加熱保持した後、直ちに水焼入れを行った。

炭化処理を施した各種有機物の外観は、デジタルカメラで撮影を行った。本研究で用いた賦与剤および浸炭焼入れした試料表面部における相の同定は、(株)リガク製の回折 X 線測定試験装置(型式: RINT-2550 V)を用いて行った。X 線源として  $\text{CuK}\alpha$  線(波長  $\lambda = 0.15405$  nm)を用い、管電圧 40 kV、管電流 300 mA で測定した。賦与剤の元素分析については、日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡(型式: JSM-6060LV)に付属されたエネルギー分散 X 線分光(EDX)装置を用いて行った。浸炭焼入れした試料の組織観察は光学顕微鏡を用いて行った。また試料の断面硬さ分布を調べる目的で、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて硬さ試験を行った。硬さ測定条件は荷重 1.0 N、保持時間 30 s 一定として、最表面から試料内部にかけて 100  $\mu\text{m}$  間隔で測定を行った。一条件につき 7 箇所測定し、最大と最小を除いた 5 点の平均値を硬さの値とした。硬化層の表面から基材硬さまでの距離を全硬化層深さ、表面から硬さが 550 HV までの距離を有効硬化層深さと定義されており、これらの硬化層深さから本研究で用いた炭化処理材の浸炭特性に及ぼす影響を評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 炭化処理材の特性

Fig. 2 に窒素雰囲気下にて炭化処理を施した各種有機物の外観を示す。炭化処理を施した有機物はいずれも黒色を呈し、処理前の原形を留めていた。また、動物系有機物と比較して植物系有機物の炭化処理後の質量は約 30 分の 1 と著しく減少していた。これは炭化処理により植物系有機物に含まれる多量の水分が蒸発し、また生成した二酸化炭素が排出されたためと考えられる。

Fig. 3 に本研究で用いた賦与剤粉末について X 線回折試験を行った結果を示す。炭化処理を施した有機物について、肉骨粉ではヒドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )、ジャガイモ、カボチャおよびナスでは塩化カリウム (KCl) および炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) からの回折線が検出された。これは、動物系有機物である肉骨粉については、骨を構成するアパタイトからの、植物系有機物については、野菜を構成するカリウム化合物からの回折線が炭化処理後においても検出されたためと考えられる。この結果は、炭化処理前の有機物を構成する元素および化合物が炭化処理後も残存することを示唆している。また、植物系有機物に注目すると、炭化したナスにおいて  $\text{KHCO}_3$  からの回折強度が強い結果となった。X 線回折試験では回折強度が混合物相の割合の影響を受けることから、炭化処理を施したナスでは他の植物系有機物と比較して  $\text{KHCO}_3$  の含有量が多いことを示している。そして、市販の固体浸炭剤および鶏卵の殻粉末では浸炭促進剤とされている炭酸塩の  $\text{BaCO}_3$  および  $\text{CaCO}_3$  からの回折線が検出された。

Fig. 4 に炭化処理を施した肉骨粉について EDX による面分析を行った結果を示す。炭化処理を施した肉骨粉には空隙が多数見られ、C の濃化領域が観察された。これは不活性ガ

	Meat and bone meal	Potato	Pumpkin	Eggplant
Before treatment				
Weight	50.0 g	41.7 g	18.8 g	25.4 g
After treatment				
Weight	22.5 g	1.4 g	0.6 g	0.7 g

50 mm

Fig. 2 Appearance of carbonized organics in N<sub>2</sub> atmosphere at 723 K for 14.4 ks.

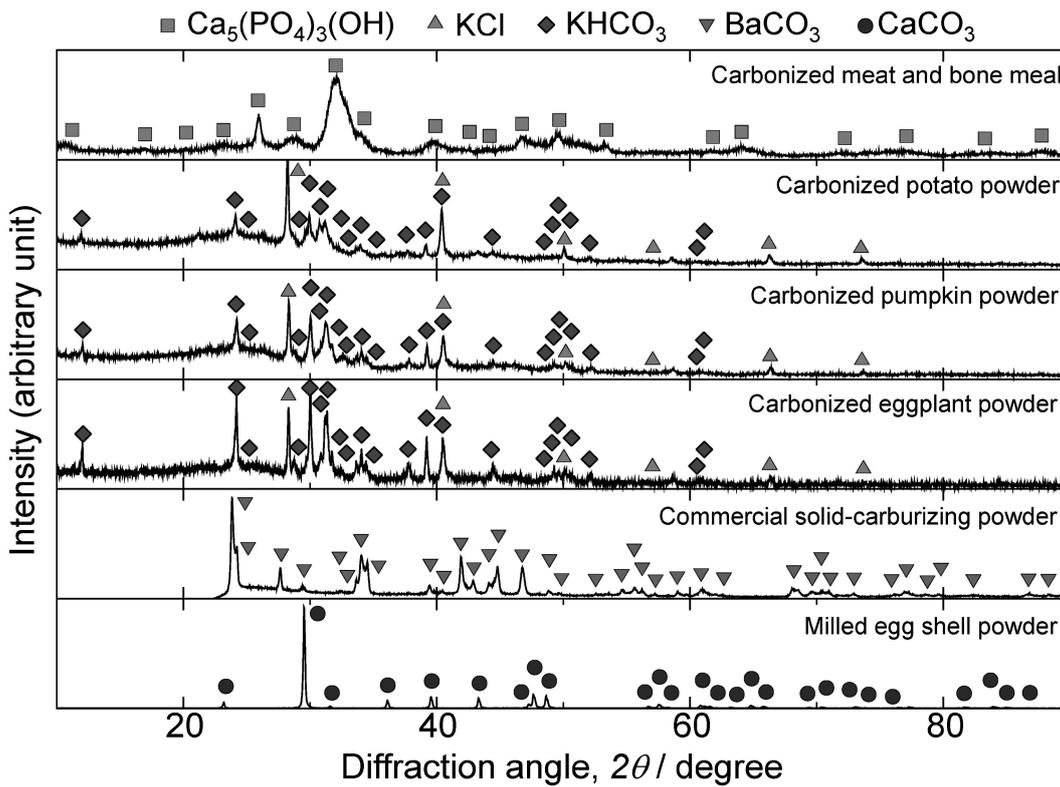


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of solid-carburizing compounds.

スである窒素雰囲気下において有機物を加熱することにより、有機物を構成するC-C結合の一部が切れ、ラジカルが生成される<sup>2,3)</sup>が、エネルギー的に不安定なラジカルがより安定な二重結合、さらには六員環状芳香族化合物を生成し、炭化物が三次元的に形成されたためと考えられる。また、CaおよびPの濃化領域も観察された。これはX線回折試験により検出されたCa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)の形成によるものと考えられる。

### 3.2 浸炭焼入れ材の特性

Fig. 5に浸炭焼入れした試料についてX線回折試験を行った結果を示す。未処理材からはフェライト(α)相からの回折線が検出されたのに対し、浸炭焼入れした試料ではフェライトへの炭素の過飽和固溶体であるマルテンサイト(α')相および未変態の残留オーステナイト(γ<sub>R</sub>)相からの回折線が検出された。過飽和固溶体であるマルテンサイト相は、炭素濃度

が高くなるほど格子歪が大きくなり、面間隔は大きくなる。その結果、ブラッグの回折条件を満たして検出される回折線の角度は低くなるが、用いた賦与剤の違いによる回折角の差異は生じなかった。

Fig. 6 に光学顕微鏡による断面組織観察の結果を示す。処理を施した試料はいずれも、表面近傍にマルテンサイト組織が明瞭に観察された。これは賦与剤に含まれる炭酸塩が炭化物中の炭素との還元反応により浸炭性ガスである CO を放出し<sup>23,24</sup>、結果として炉内の CO 濃度を高くする浸炭促進剤として作用したためと考えられる。また、動物系有機物である肉骨粉には、Fig. 4 に示したように、空隙が多数形成されていたことから、炭化物中の炭素が空隙に存在する酸素と反応

する表面積が増し、結果としてブドア反応が促進されたと考えられる。さらに 873 K 以上の加熱処理では  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  の水酸基からの脱水が生じてオキシアパタイトの生成と結晶欠陥が発生し、不安定な欠陥部分に空気中の炭酸ガスが吸着して炭酸化アパタイトが生成した<sup>25</sup>結果、炭酸塩による浸炭促進作用が働いたと考えられる。

Fig. 7 に断面硬さ分布測定の結果を示す。浸炭焼入れ処理を施した試料はいずれも、未処理材と比較して表面硬さは向上し、内部に向かうにつれて硬さは徐々に低下した。これは多量の炭素を固溶したマルテンサイト組織が試料表面近傍に形成されたためと考えられる。また、硬化層深さは処理を施したいずれの試料においても市販の固体浸炭剤を用いて処理した試料と同等、またはそれ以上の値を示した。賦与剤に植物系有機物の炭化処理材を用いた試料に注目すると、炭化処理を施したナスを賦与剤として浸炭焼入れ処理した試料は、他の植物系有機物で処理した試料と比較して硬化層深さが大きい結果となった。固体浸炭ではブドア反応により生成した CO が鋼材表面に吸着し、分解した活性 C(炭素)が鋼材表面に浸入固溶する。炭酸塩は固体浸炭における浸入炭素の源といえる CO 生成を活性化させる浸炭促進剤として知られており、一般に炭酸塩添加量が増加するにしたがい、硬化層深さが大きくなる<sup>23,24</sup>。したがって、Fig. 3 に示した X 線回折試験により検出された炭化処理材中の  $\text{KHCO}_3$  の含有量が異なることに起因し、硬化層深さに影響を及ぼしたと考えられる。また、本研究で用いた賦与剤の違いによる硬化層深さの差異については、有機物に由来する窒素の固溶も一つの要因として考えられる。しかしながら、炭素を主体として窒素を同時に浸透拡散させる浸炭窒化処理では一般の浸炭処理温度よりも低い 1023~1123 K で処理される<sup>26-28</sup>。これは鋼に

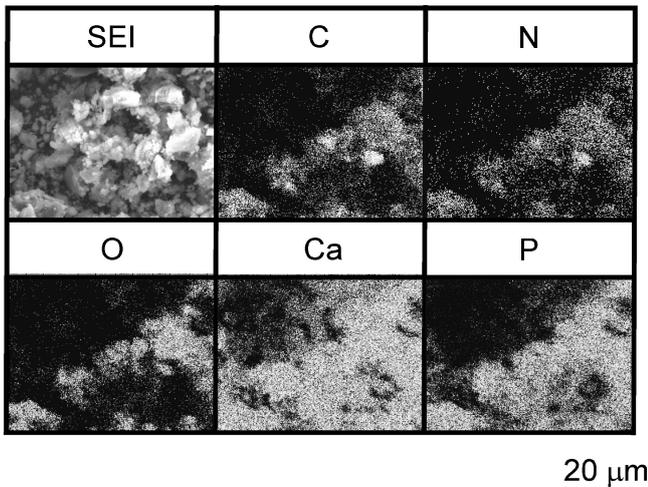


Fig. 4 SEI and EDX analysis of carbonized meat and bone meal.

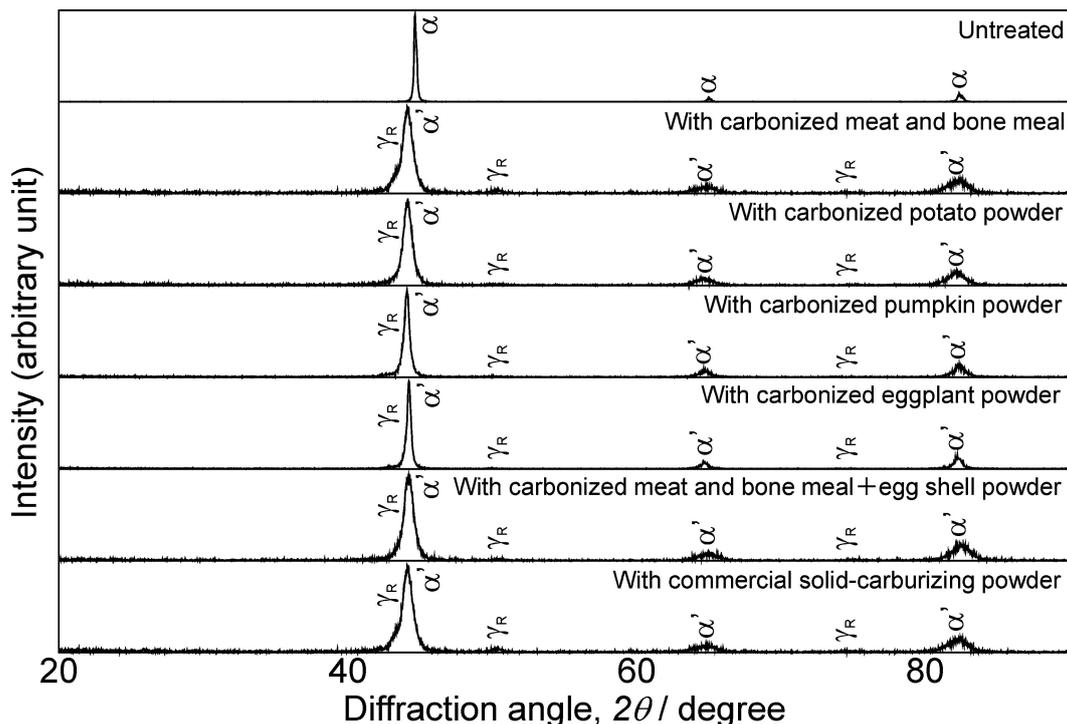


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of solid-carburized S15C samples after quenching.

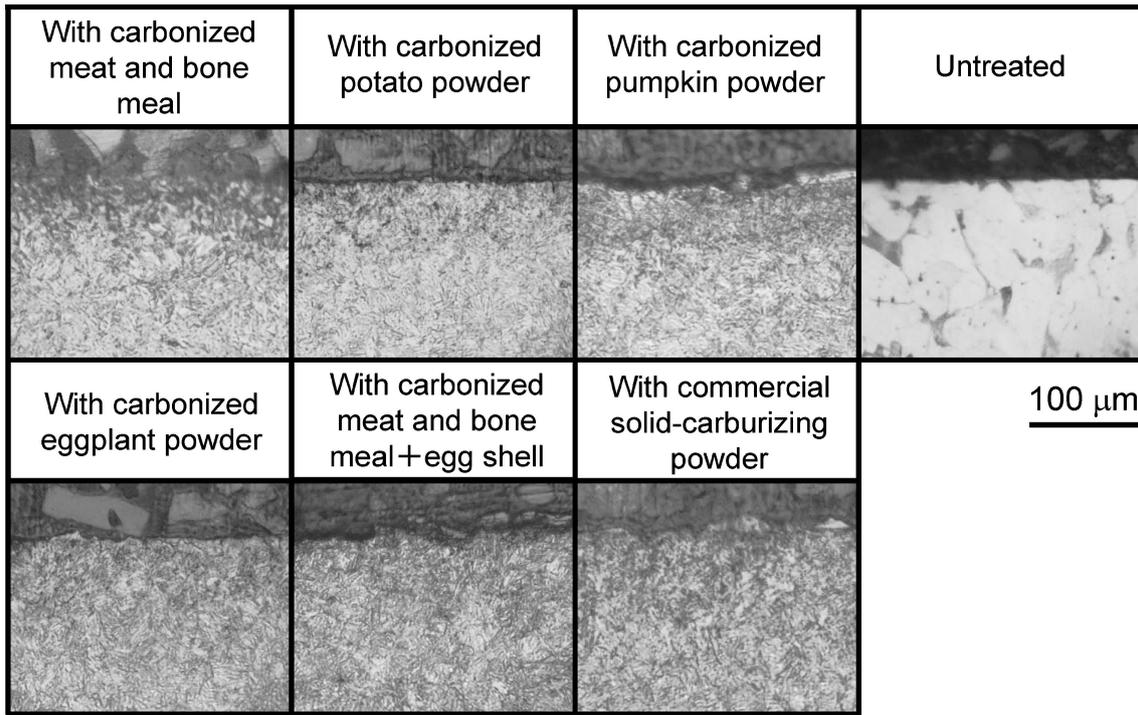


Fig. 6 Cross-sectional microstructure of solid-carburized S15C samples after quenching.

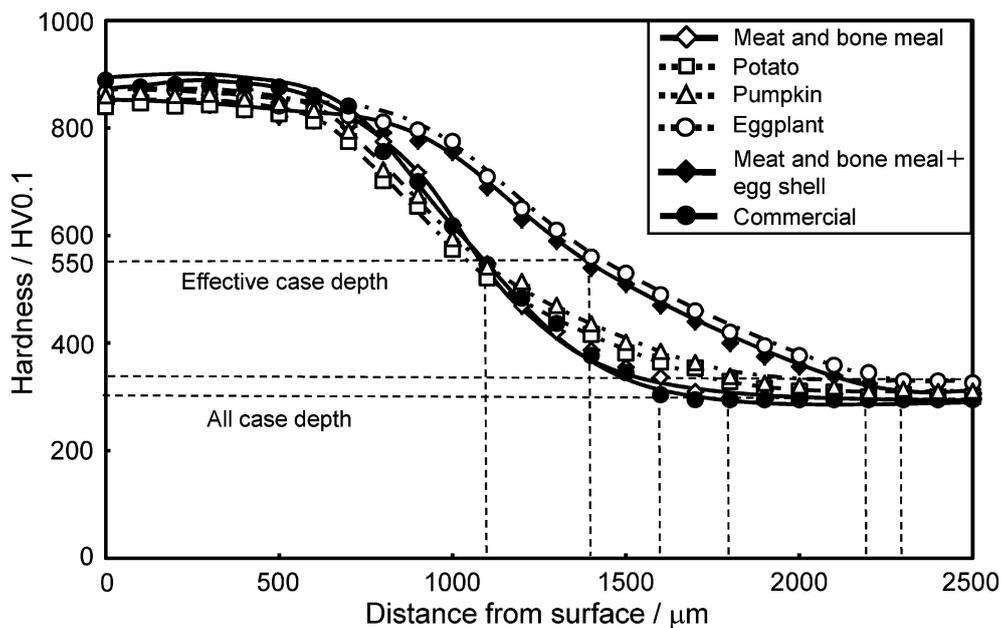


Fig. 7 Hardness distribution from surface of solid-carburized S15C samples after quenching.

におけるオーステナイトへの窒素の溶解度は温度が低いほど大きいとされているためである<sup>29)</sup>。したがって、1223 K の通常の浸炭温度においては炭化処理材の燃焼過程で分解、生成した活性な原子状窒素の固溶による硬化層深さへの影響は少ないと考えられる。また、動物系有機物である肉骨粉の炭化処理材に鶏卵の殻粉末を混合した賦与剤で処理した試料は、炭化処理した肉骨粉のみを賦与剤として用いた場合と比較して、硬化層深さが大きい結果となった。これは Fig. 3 に示したように、鶏卵の殻粉末では炭酸塩である  $\text{CaCO}_3$  からの回折線が検出されていたことから、肉骨粉に形成された空隙

に起因するブロード反応の促進作用に加えて、 $\text{CaCO}_3$  が浸炭促進剤として作用したためと考えられる。

#### 4. 結 言

有機性廃棄物を固体浸炭処理における賦与剤に適用することを目的として、低炭素鋼に対して浸炭焼入れ処理を行い、窒素雰囲気下にて炭化処理を施した各種有機物の浸炭特性に及ぼす影響について調査した。X 線回折試験の結果、浸炭焼入れ処理を施した試料はいずれも、炭素の過飽和固溶体で

あるマルテンサイト( $\alpha'$ )相からの回折線が検出された。断面組織観察の結果、いずれの試料においても表面近傍にマルテンサイト組織が明瞭に観察され、硬化層深さは市販の固体浸炭剤を用いて処理した試料と同等、またはそれ以上の値を示した。以上の結果より、有機性廃棄物の炭化処理材は固体浸炭処理における賦与剤の代替材料として適用することが可能であることを明らかとなった。

## 文 献

- 1) Y. Ohtsu, H. Nagata, I. Satowaki, Y. Ohi, Y. Ohi and M. Fujiyama: Bull. Nagasaki Agricul. Forest. Tech. Dev. Center **2** (2011) 63-78.
- 2) Q. Wang, P. Aparu and T. Nozaka: Rep. Compr. Open Innov. Center, Saitama Univ. **1** (2008) 117-119.
- 3) S. H. Beis, O. Onay and O. M. Kockar: Renew. Energy **26** (2002) 21-32.
- 4) N. Whitely, R. Ozao, Y. Cao and W. P. Pan: Energy & Fuels **20** (2006) 2666-2671.
- 5) X. Zhang, M. Xu, R. Sun and L. Sun: J. Eng. Gas Turb. Pow. **128** (2006) 493-496.
- 6) H. Maki and K. Watanabe: Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr. **75** (2004) 439-444.
- 7) Y. Urano, M. Yamada, T. Takahashi and M. Suzuki: Bull. Gunma Anim. Husb. Exp. Stn. **6** (2000) 107-110.
- 8) H. Tsunoda, T. Yagasaki, Y. Kimura and T. Sato: Proc. JSMS Ann. Meeting **54** (2005) 440-441.
- 9) M. Tsutiya, T. Yagasaki and Y. Kimura: Proc. JSMS Ann. Meeting **52** (2003) 182-183.
- 10) K. Nagatsuka, A. Nishimoto and K. Akamatsu: Surf. Coat. Technol. **205** (2010) S295-S299.
- 11) E. De Las Heras, D. A. Egidí, P. Corengia, D. González-Santamaría, A. García-Luis, M. Brizuela, G. A. López and M. Flores Martínez: Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 2945-2954.
- 12) A. Miyata, A. Nishimoto and K. Akamatsu: J. Japan Inst. Metals **75** (2011) 469-473.
- 13) Y. Hoshiyama, X. Li, H. Dong and A. Nishimoto: Mater. Trans. **53** (2012) 1090-1093.
- 14) H. Nii and A. Nishimoto: J. Phys. Conf. Ser. **379** (2012) 012052.
- 15) N. Egami, T. Kagaya, N. Inoue, H. Takeshita and H. Mizutani: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. **66** (2000) 118-124.
- 16) A. Hultgren: J. Iron Steel Inst. **168** (1951) 245-259.
- 17) T. Asaka: J. Jpn. Soc. Heat Treat. **19** (1979) 221-224.
- 18) C. Dawes and D. F. Tranter: Heat Treat. Metals **1** (1974) 121-130.
- 19) N. Y. Pehlivanterk, O. T. Inal and K. Ozbaysal: Surf. Coat. Technol. **35** (1988) 309-320.
- 20) M. Okumiya, Y. Tsunekawa, I. Niimi and K. Sakakibara: Mater. Trans., JIM **35** (1994) 351-355.
- 21) M. Okumiya, Y. Tsunekawa, I. Niimi, T. Matsumoto and K. Tanaka: J. Japan Inst. Metals **60** (1996) 225-230.
- 22) S. Sarkar and G. S. Gupta: Metall. Mater. Trans. A **39A** (2008) 2424-2434.
- 23) D. U. I. Ogo, A. O. Ette and A. I. Iyorchir: ISIJ Int. **35** (1995) 203-209.
- 24) D. U. I. Ogo, Terver-Ause and E. J. Ibang: ISIJ Int. **44** (2004) 865-868.
- 25) O. Takagi: TREND TOAGOSEI **2** (1999) 11-19.
- 26) H. Kurabe: Tetsu-to-Hagene **9** (1973) 45-54.
- 27) C. Ohki: Tetsu-to-Hagene **93** (2007) 20-27.
- 28) C. Ohki: Tetsu-to-Hagene **93** (2007) 44-48.
- 29) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2, (ASM International, Ohio, 1990) pp. 1728-1729.