



UDC 621.785-982

真 空 熱 処 理 の 動 向

山 中 久 彦*

Tendency of Vacuum Heat Treatment

Kyuhiko YAMANAKA

1. ま え が き

金属への真空技術の利用としては、かなり以前から真空溶解、真空脱ガス、真空蒸着、真空焼なまし、真空焼結などが知られており、これらは現在でも広く各分野で応用されている。これらの処理はいずれも加熱後の冷却速度をあまり問題にしない分野、すなわち、炉内で急冷の必要のない限られた分野で採用されていた。1960年代になつて真空技術の急速な発達にともない、炉内にとりつけた冷却ファンを回転し、炉内に導入したふん囲気ガスを急速にかくはんして、処理材を急冷できるガス冷却式真空熱処理炉が開発された。その対象とする鋼種は、工具鋼、高速度工具鋼、不銹鋼、耐熱合金などであるが、さらに一歩進んで、油冷却式真空熱処理炉の出現によつて、対象鋼種、処理材の大きさ、量などのあらゆる面で適用の範囲は一層拡大した。

真空熱処理技術は、アメリカにおいて宇宙産業、航空機産業および電算機産業などの発展にともなつて開発され、それらの部品には高度な精度と信頼性のある熱処理が要求され、それにマッチするものとして急速に発達してきたが、現在ではこれらは特殊な分野に限らず広く利用されている。一方、わが国ではアメリカに比較してその普及がかなり遅れているが、アメリカにおける使用実績に刺激されて、真空熱処理技術を採用するところが年々増加する傾向である。

2. ふん囲気としての真空

一般に真空と呼ばれているふん囲気は厳密な意味での真空ではなく、圧力が大気圧以下に減圧された空間であり、工学的にはこの減圧状態を真空と称している。したがつて、真空中にはいくらかの微量のガスが存在している。工業的に用いられている真空度は1気圧より 10^{-6} Torrまで、一般には 10^{-3} Torrである。1気圧の大気中に含まれるガスの分子の数は約 2.7×10^{19} 個/ccであるから、 10^{-3} Torrでは約 3.5×10^{13} 個/cc、 10^{-6} Torrでは約 3.5×10^{10} 個/ccの分子が存在することになる。真空度と相当する不純物量あるいは露点を等価とみなすと、両者の関係は表1のとおりであり、また残存する H_2O 量を露点に換算すると表2に示す値となる¹⁾。

一方、普通使用されている純度のよい不活性ガスは、およそ0.1%の反応性不純物ガスを含んでいるものが多く、この純度のガスを標準状態における分圧から換算

表 2 真空圧と等価露点

真空圧 (Torr)	H ₂ O (ppm)	露 点 (°C)
1	921	-21
10 ⁻¹	92.1	-43
10 ⁻²	9.2	-61
10 ⁻³	0.92	-77
10 ⁻⁴	0.092	-90

表 1 真空圧と相当不純物量および露点

真空圧 Torr	100	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
相当不純物量 %	13.4	1.34	0.134					
相当不純物量 ppm					13.4	1.34	0.134	0.0134
相当露点 °C		+11	-18	-40	-59	-74	-88	-101

昭和 56 年 3 月 23 日 受付 (Received Mar. 23, 1981) (依頼解説)

* 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, 2-1-53 Enokozima Nishi-ku Osaka 550)

すると表1からだいたい1 Torrの真空度に相当している。そのため不活性ガスを市販のまま使用すると、不純物ガスが加熱された金属と反応を起こすので精製する必要がある。しかし、精製を行つても1 ppm程度の不純物以下にすることは精製に要する費用、純度の維持などの点から考えてかなり困難である。しかし、表1から1 ppmの不純物ガスが残存している場合、真空においては 10^{-3} Torrの真空度にすぎなく、今日の真空技術をもつてすればかなり大型の装置でも 10^{-3} Torr程度の真空をつくり出すことは比較的容易である。

また、普通の保護ふん囲気ガス炉では水分量の多少を示す露点でそのガスの純度表示を行つているが、無酸化加熱ふん囲気ではその値はせいぜい $-30\sim-40^{\circ}\text{C}$ 程度である。この露点に対する真空度は 10^{-1} Torr程度であり、真空炉としてはきわめて容易に得られる値である。表1の真空度と露点との関係より一般の熱処理において必要な真空度は $10^{-3}\sim 10^{-4}$ Torrであるので、露点と比べて真空の方がふん囲気の清浄度がいかに良好であるかが判断できると思われる。したがって、真空を使用することは、よく精製した不活性ガスをふん囲気として用いるよりも非常に簡易で、かつ安価なふん囲気を得られ、酸化、脱炭のない光輝面が得られるわけであり、さらに実際には減圧下で加熱することにより、金属表面のスケールが除去され、炉壁や材料の表面に吸着しているガスを除去できる利点もある。

真空炉内のふん囲気は空気と同一成分であると考えられるが、そのように単純なものではなく、残存する空気、炉内構造材、装入材料からの放出ガス、ガスケット、グリース類からの放出ガス、拡散ポンプからの逆拡散による油蒸気などのためにかなり複雑な組成をもつたふん囲気と推定される。低真空領域においては残留ガスが比較的空氣に類似した組成をもっているものと思われるが、真空度がよくなるにつれて高真空領域では残留空氣の割合は少なくなつて放出ガスが主として支配的となつてくる。たとえば、 10^{-3} Torrの真空において残留した空氣量は残留ガス中のおよそ0.5%を占めるにすぎないと報告されている²⁾³⁾。残留ガスの主成分は真空炉内の材料の表面からの放出により水蒸気となり、その量は約70%を占めるものと思われる。この点を考えると、真空炉内における反応は酸素よりもむしろ水蒸気との反応を考慮しなければならないが、炉内のふん囲気は個々の条件、前歴によつて放出ガスの量および質がいろいろ異なるためにそのふん囲気特性はきわめて複雑である。

3. 真空熱処理にともなう諸作用

金属および合金を真空熱処理した場合に起こり得る諸作用をあげると下記のとおりである。

- 1) 金属および合金の酸化防止作用(光輝熱処理)

- 2) 金属および合金の表面に形成されるスケーリングの除去作用(脱スケーリング作用)

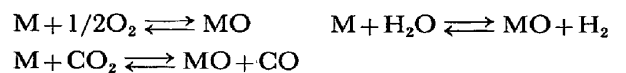
- 3) 金属および合金の表面に付着している汚物および潤滑油の除去作用(脱脂作用)

- 4) 金属および合金中に吸収されているガスの除去作用(脱ガス作用)

- 5) 金属および合金中へのガスおよび元素の侵入防止作用(浸炭、脱炭、窒化、硫化作用の防止)

3.1 光輝熱処理

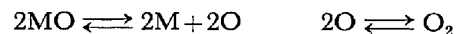
金、白金類を除いた多くの金属は酸素、水蒸気、炭酸ガスなどの酸化性ガス中で加熱すると酸化作用をうけて酸化物をつくる。これは金属が酸素に対して酸化親和力をもっているからである。金属の酸化反応は一般につきの式で示される。



酸化しやすい金属の反応は加熱温度に関係なく、上式の→印の方向に進むが、金属によつて温度またはガス組成により←印の方向に進行することもある。光輝熱処理は熱処理中に起こり得る酸化反応を防止して、光輝性のある表面が得られたまま熱処理を行う方法である。光輝熱処理法は従来ふん囲気ガスおよびAr, He, N₂などの不活性ガス中で行う方法であるが、しかし酸化されやすいCr, Ti, Ta, Mo, Wなどの金属および合金はこれらのガス中に含まれている微量な酸化性ガスが混在すれば酸化し消耗する。さらにステンレス鋼などもCrが多く含まれているので酸化しやすく、光輝性のある表面を得ることは困難をとまらう。真空熱処理は酸化消耗がなく、ふん囲気熱処理のように爆発の危険がない。また他のふん囲気ガスでは熱処理できない金属や合金を真空中で処理し、よりよい結果が得られている。

3.2 脱スケーリング作用

金属の酸化物は普通高温に加熱するとつぎのように分解する。



この現象は解離反応として知られており、解離によつて生じたガスの呈する圧力を解離圧と呼んでいる。

$2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ の反応が起こる温度で解離圧 P_{O_2} よりも酸素の圧力が大きいときには←印の方向に反応が進み、逆に小さいときには→印の方向に反応が進み、できた酸素は真空ポンプで除去されて光輝性を保つた金属が得られる。図1⁴⁾に酸化物の平衡解離圧をまとめたものを示した。しかし一般に工業的に用いられる真空度はおよそ 1×10^{-6} Torrまでであり、それ以上の真空度をもつ超高真空と呼ばれる領域の真空を得ることは、技術的に非常に困難であり、真空熱処理炉内ふん囲気として取り扱う真空度は 1×10^{-5} Torr以下の範囲にしばられる。そのためこのような真空中においては普通の加熱温度ではほとんどの金属は酸化をうける状態にある。ところが実際

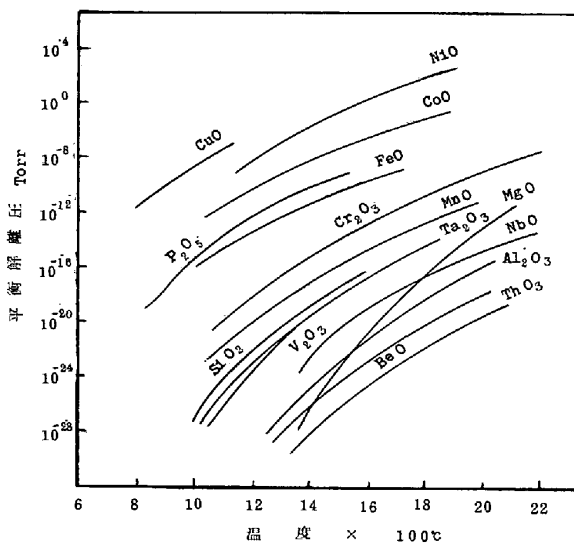


図1 金属酸化物の解離圧

には金属材料を真空中で加熱した場合、金属酸化物の解離圧よりもはるかに高い圧力でも無酸化で光輝状態が得られ、この点については単に酸化物の平衡解離圧を検討するのみでは不十分である。真空中で加熱すると表面の酸化物が低級酸化物に変化する現象が認められ、その過程の途中で生ずる亜酸化物 (Sub Oxide) が熱的に不安定であり、昇華を起こすという説が最も有力であると考えられている⁶⁾。

3.3 脱脂作用

鋼線や銅線の線引工程において一般には潤滑剤が付着したままで最終線引きを行うと、表面は光輝状態が得られない場合が多い。そのために最終線引きの前に酸洗処理を行っている。しかし真空焼なましをすれば酸洗処理を行わなくても光輝状態の製品を得ることができる。潤滑剤は普通脂肪族に属するものであるため、 C 、 H_2 、 O_2 の化合物であり、これを加熱すると分解して H_2 、 CO_2 および水蒸気などを生じる。真空下では分解温度に達する前に蒸発して真空ポンプで除去されるので光輝状態の金属表面が得られる。

3.4 脱ガス作用

大気溶解した金属および合金、または真空溶解した場合でも空气中で熱処理すると各種のガスが金属中に溶解し吸収される。とくに Ti 、 Al などは多量に H_2 を吸収する。

ガスを吸収している金属は機械的性質が著しく劣下することがある。また電子管部品のように真空管内に使用する部品では作動中に吸収していたガスが放出し、その性能が低下することがある。このように微量に存在するガスが金属製品の性能に著しく影響することが確かめられ、金属の真空熱処理が必要となってきた。真空熱処理による脱ガス作用は Henry の法則によるものであり、すなわち、固体または溶液中に吸収され、溶解している

ガスはその周囲と同じガスの圧力に比例して、 $C=KP$ で表わされる。ここで C は固体または溶液中に吸収されているガス量、 P は同じガスの外圧、 K は固体または溶液の温度についての定数である。したがって真空下では $P=0$ となり、 C も小さくなつてついに脱ガスが十分に行われる。

3.5 ガス、元素の侵入防止作用

鉄鋼を光輝熱処理するために用いるふん囲気ガスは、加熱温度における鉄鋼中の炭素とガス中のカーボンポテンシャルの等しい条件で加熱を行うのが理想的である。もしその平衡が破られると鉄鋼は浸炭または脱炭が起る。またガス中に微量でも硫化物が存在すると浸炭される。 Ti 、 Mo などは高温では H_2 ならびに N_2 も侵入して脆化の原因となる。このような現象は真空熱処理では完全に防止できる。

以上は主として真空熱処理のメリットとなる現象であつて、他の熱処理法ではこれらを兼ね備えているものは見あたらない。しかし、真空熱処理においてデメリットとなる現象もある。すなわち、ある種の蒸気圧の高い合金元素は真空熱処理によつて脱元素現象が生じる。その金属の蒸気圧よりも低い圧力においては金属の揮発、消耗が起る。たとえば、高い蒸気圧を有する Cr や Mn を含む合金を加熱すると表面から離脱するため良好な光輝面を得るのは非常に困難となり、また蒸発した元素が真空炉の発熱体に蒸着して種々のトラブルの原因となる。さらに真空熱処理の欠点として対流による熱伝達が少なく、輻射伝達のみにより処理材の配置によつては加熱ムラを生じ、処理サイクルの長い欠点がある。また真空炉の設備費が普通の炉よりも高価で、その上排気装置もかなり高くなることがあげられる。

4. 真空熱処理の特徴

4.1 光輝性

一般に真空熱処理した材料の光輝度はおよそ 80% 以上で良好であり、とくに真空ガス焼入材の光輝性がすぐれている⁶⁾。真空油焼入材はガス焼入れに比較するとやや劣るようである。これは焼入油に原因があり、加熱した材料を油中に焼入れすると焼入油中の残留炭素分、水分、酸素などと反応または付着して表面の光輝性を損なうものと考えられる。しかし真空熱処理用焼入油を使用すれば解決できる。また真空中に材料を加熱し、オーステナイト化するうちに合金元素の昇華、脱元素などの好ましくない現象が生じる。とくに Cr のごとく蒸気圧の高い元素を含有する材料では真空加熱中に昇華して光輝性を悪くし、さらにその現象がかなり進行すれば肌荒れの原因となつてしばしば問題となる。その対策としてオーステナイト化中の圧力をあまり低くしないこと、あるいは炉内に不活性ガスを導入して圧力をある程度以上高くして加熱する方法である。

4-2 熱処理変形の減少

真空熱処理を行つた材料は熱処理変形の発生が非常に少ないと報告されている。たとえば、SKH9の冷間鍛造ポンチを不活性ガス(N₂)冷却により真空熱処理を行つて変形を測定した結果によると、従来の塩浴熱処理では仕上げしろとして15/100~30/100mm程度をつけて熱処理完了後研磨ラップ仕上げを行つていたが、仕上げしろを従来の約半分の8/100mmにして真空熱処理を行つたところ、曲がりによる変形は2/100~5/100mm程度となりかなり少なくなつた。また冷間ダイス鋼の中空型をN₂ガス冷却により真空熱処理した結果変形はほとんど(-)側に発生し、その量は最高13/1000mmと非常に少なく、変形量で従来の塩浴熱処理によるものと比べて1/5~1/10の量であると述べている⁷⁾。真空熱処理により熱処理後の仕上げしろを極端に少なくすることができ、仕上げ工程をかなり省略化することが可能で、かつ短時間でいコスト低減に対するメリットが大きいといえる。

さらにSKD11のローリングダイスについて真空熱処理の条件を変化させた場合の寸法変化ならびに塩浴熱処理したものと比較して図2に示した¹⁾⁸⁾。この図より950°Cでは焼入れが不十分のため寸法変化が0.04%とほとんど表れていない。1050°Cではあまり加熱時間による影響は認められず0.08%で非常に小さい。1100°Cでは寸法変化が顕著に大きくなり0.19%となる。また塩浴熱処理したものは真空熱処理を行つたものより一層寸法変化が大きく0.25%となりおよそ3倍以上大きくなつていくことがわかる。このように変形量が少なくなる理由について考察してみると、処理材の昇温の仕方に原因があり、真空中では熱伝達は輻射のみで行われるのでほかの加熱方法に比べて処理材の昇温の仕方はかなりゆるやかである。そのため昇温中も処理材の表面と中心部における温度の差はきわめて小さく、比較的均一に膨張収縮が起こると推定される。しかし塩浴加熱では表面の加熱が急速に行われ表面と中心部に温度差が生ずる。そのため熱膨張の度合いが異なり、とくに変態点を通過するとき内部と外部とに大きなひずみを生じ、弾性

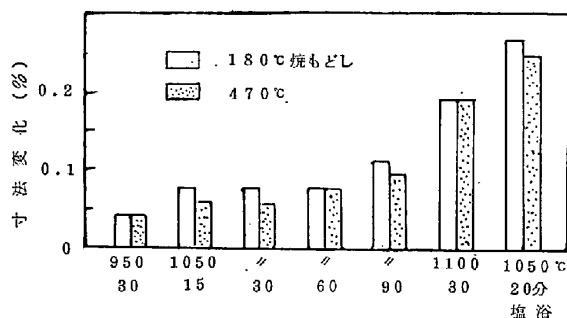


図2 真空熱処理した冷間ダイス鋼の寸法変化 (SKD11)

限をこえた場合に変形となつて表れるのでその量が大きくなるものと考えられる。

4-3 耐久性の向上

実際に真空熱処理を行つた材料が寿命の点でどのような結果を示すかということは大きな関心をいただく点である。一般にガスを吸蔵したり、表面に脱炭層が存在する材料では機械的性質を著しく低下させるか、真空中で金属を加熱すれば脱ガス効果によりこれらの吸蔵したガスが放出され、製品の強度が向上しさらに表面に脱炭層もなく耐摩耗性を改善して従来のものよりその寿命が長くなると報告されている。そこでステンレス鋼用ネジの冷間転造ダイスについて実験した。材料はSKD11冷間ダイス鋼であり、真空熱処理を行つたダイスでは熱処理したままで使用でき仕上げ研磨を必要としなく能率である。この場合熱処理条件によるダイスの使用寿命(成形総数)は図3¹⁾⁸⁾に示した。

従来の塩浴熱処理したダイスでは平均成形総数はおよそ2~2.5本であつたが、真空熱処理したダイスではおよそ8~9.5万本となり、これまでのものより約3~4

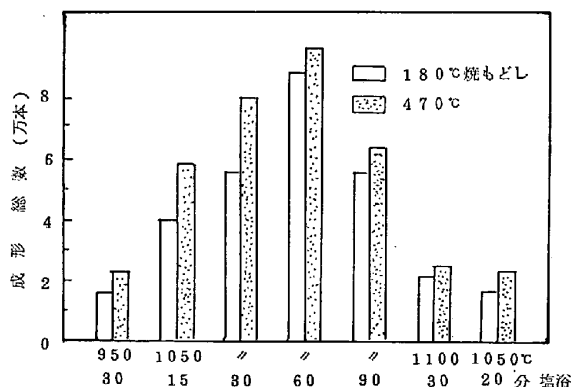


図3 真空熱処理した冷間転造ダイスの耐久性 (SKD11)

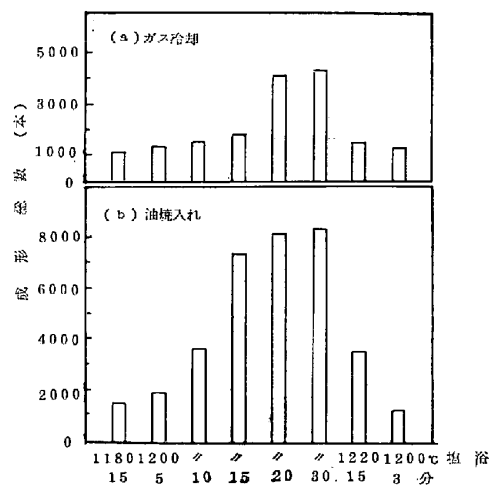


図4 真空熱処理した十字型ネジ成形パンチの耐久性 (SKH9)

倍も寿命の延長が認められた。また図4に真空熱処理および塩浴熱処理したSKH9の十字型ネジ成形パンチの耐久性試験の結果を示した。被成形材は冷間加工したステンレス鋼であり、十字型が欠損した時をもつて耐久性の限界とした⁹⁾¹⁰⁾。この図より真空ガス冷却した場合1200°Cで15~30min保持したものは、塩浴熱処理したものに比べて約3倍の寿命の延長を示した。真空油焼入れしたパンチではガス冷却と類似した傾向が認められ、その耐久性はガス冷却よりも著しく向上し、1200°Cで30min保持したものは塩浴熱処理の約6.5倍も延長した。上記の2~3の実験例は従来のものに比べて寿命が延びた事例であるが、すべて真空熱処理したものが長寿命になるとは限らず、ある場合にはSKH9のタップの切削性試験で真空熱処理したものは他のものと比較して同一か、またはむしろ劣化していることがわかった。このように鋼種、使用目的などにより差異があり、その原因は明らかでないが、真空熱処理した場合の熱処理条件が最適であったかどうか問題である。

4.4 熱処理後の後加工の省略

前述したように真空熱処理したものの表面は真空下の加熱では脱スケール作用により酸化物の酸素が除去され、加熱中に起こり得る酸化反応を防止して浸炭、脱炭層のない光輝性の保たれたものが得られ、さらに熱処理による変形もかなり少ないので熱処理後の後加工を大幅に減少することができ、場合によっては全く後加工を必要とせず真空熱処理したまま使用することが可能である。

したがって後加工における工程の短縮化、ひいては大幅なコストダウンに結びつくメリットがある。

4.5 作業の簡素化

真空熱処理炉ではその作業条件、たとえば加熱温度および保持時間などを作業前にセットしておけば、常に同一熱処理条件をくり返し炉の操作をほとんどすべて自動化することが可能である。従来の塩浴熱処理、ふん囲気熱処理ではどうしても作業条件、熟練度などから品質のムラが出てくることがあるが、真空熱処理ではその熱処理条件の一定化および自動化が行えるために同一ロット内における品質のばらつきがかなり少なく、かつ均一性に富んでいる。したがって真空熱処理では操作による経験および作業の熟練度などはあまり必要としないで作業することができ、さらに炉の周囲が清潔で煙、悪臭などの発生はなく非常に作業環境も良好である。また爆発の危険性も全くないなど公害対策、安全対策などの面から考えても大きな利点といえる。

5. 真空熱処理の問題点

5.1 前処理

真空中で加熱すれば金属の酸化物はその真空中の酸素の圧力が解離圧以下よりも小さい場合には酸化物中の酸

素が除去されて脱スケール作用がある。一方多少処理材に潤滑油が付着していても真空中で加熱すると分解して水素、水蒸気および炭酸ガスなどを生じる。真空下では分解温度に達する前に蒸発して真空ポンプで除去されるので光輝状態の金属表面が得られるが、このように脱スケール、脱脂作用があるので真空熱処理前に全く前処理を不必要と考えられる。しかし油脂および汚れの付着したものを真空炉に装入して加熱すれば炉を汚染しその真空度を低下させたり、作業時間が長くなるなどの欠点がある。汚染物質が炉内に残留すれば光輝性および炉の性能に悪影響をおよぼすために脱スケール、脱脂を十分に行うことが必要である。

5.2 真空度

真空熱処理のデメリットとなる現象の一つに蒸発現象がある。ある種の蒸気圧の高い合金元素は真空熱処理により離脱する。そのため金属の蒸気圧の高い合金元素を含有する材料では真空加熱中に昇華して光輝性を悪くし、それがさらに強くなれば肌荒れの原因となる。これらの金属を真空中で加熱する場合には加熱時の圧力をあまり低くしないこと、炉内圧を低温で一度高真空に排気した後、高純度の不活性ガスを導入して圧力として0.1 Torr程度で加熱することが望ましい。

5.3 保持時間

真空中の熱伝達は輻射のみで加熱が行われるので、ふん囲気炉や塩浴炉に比較すると加熱速度が遅くなる。しかし真空炉は発熱体を急速に加熱できるように設計されているので相当早い昇温が可能であるが、実際塩浴炉と比較した例では真空炉の所要時間は塩浴炉の約6倍長かかっている¹¹⁾。つぎに真空炉の指示温度と試料温度との関係を図5⁶⁾に示した。20mmφと50mmφの材料を用いその表面と心部の温度の上昇速度を指示温度に対して示している。表面温度は400°Cを越えると遅れを生じ、また心部の温度上昇は600°Cまで遅く、それ

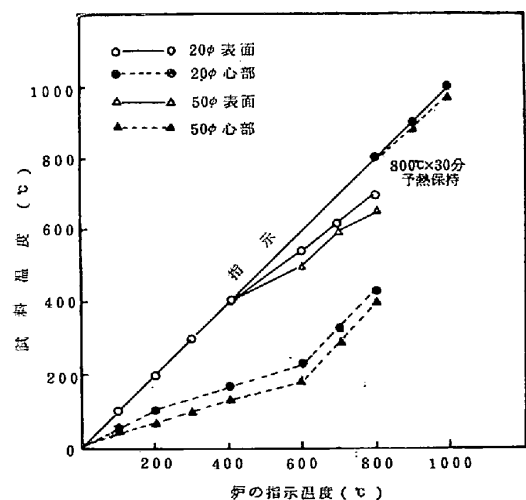


図5 炉の指示温度と試料温度との関係

を越えると昇温速度が大きくなる。なお途中 800°C で 30 min 予熱を行つた場合試料温度は指示温度と一致し、800°C 以上では指示温度とほぼ同様に昇温することがわかつた。このように炉温に対して処理材の温度におくれを生ずるために予熱を十分にを行い、さらに加熱保持が不足ぎみにならないように処理の大きさに応じて最適な保持時間を選定する必要がある。また真空中では輻射のみによる加熱のため発熱体に面した処理材は昇温速度が早くなるが、そのかげに配置された処理材は昇温がかなり遅れる。したがって、その遅れの時間を十分に見積つて保持時間を決定するか、処理材のかげにならないように前もつて配置することが重要である。

5.4 真空熱処理用焼入油

真空油焼入れにおいて加熱時から焼入れまで同一の圧力で行われるものではなく、焼入れ直前に不活性ガスを吹きこみ、圧力を高くして大気圧よりもわずかに減圧された容器内で油中に焼入れするのが普通である。しかし減圧された容器内では大気圧の場合と比べると冷却性能が当然変化して焼入油の選定が問題となつてくる。そこで真空熱処理用焼入油と普通焼入油および鉍油について真空中における焼入かたさの変化を調べた。その結果図 6¹²⁾に示すように普通焼入油では大気圧で HRC 66 で十分に焼きの入つた状態になるが、圧力が低下して 600 Torr 付近ではほとんど同一の焼入かたさが得られるけれどもそれ以上に減圧すると急速にかたさが減少して焼入れが不十分となり、200 Torr 以下では HRC 35.5 となる。鉍油の場合には大気圧での焼入かたさが HRC

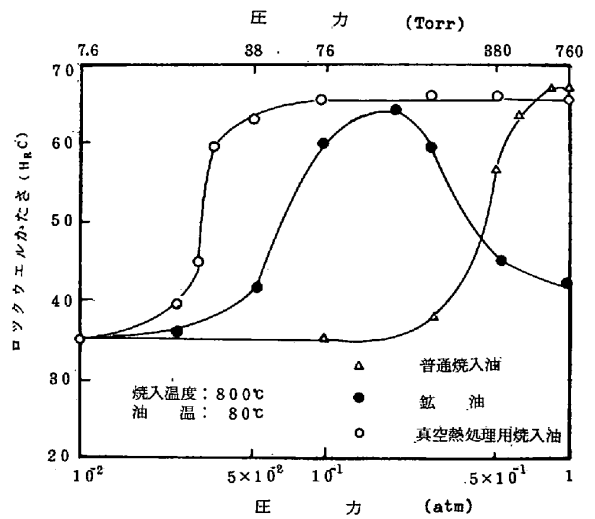
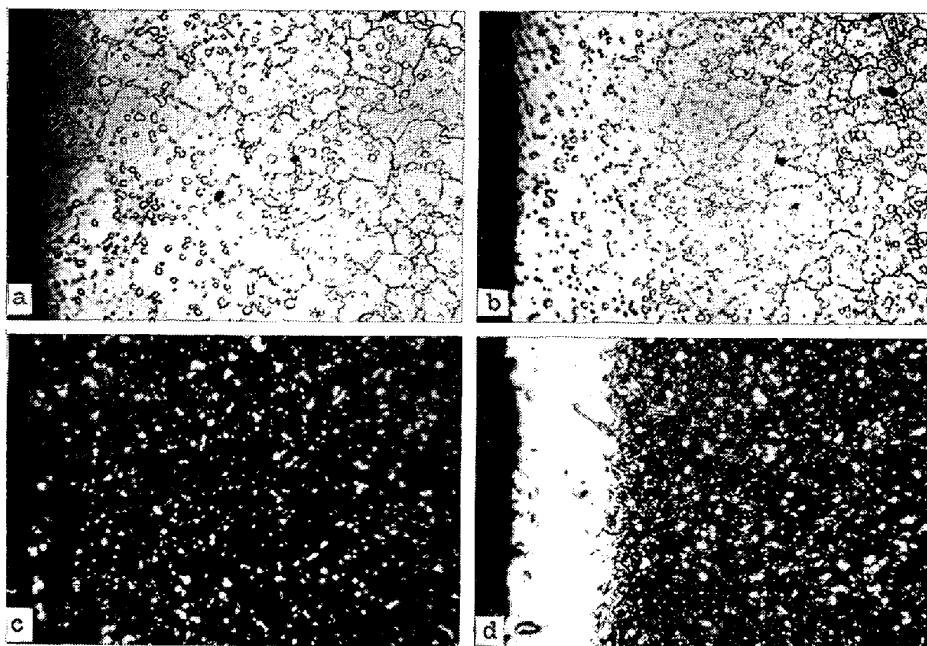


図 6 真空熱処理用焼入油と普通焼入油および鉍油の圧力による焼入かたさの比較

42.0 で焼きが入っていないが、徐々に圧力が低下すると焼入かたさが増して 150 Torr では HRC 65.0 となるが、その最高値を得る圧力範囲は非常に狭くなる。一方これらの現象に対して真空熱処理用焼入油は大気圧で HRC 65.5 と十分なかたさが得られ、かつ真空中においても 76 Torr までは HRC 65.5 と最高の焼入れされた状態になり、真空熱処理焼入油は普通焼入油、鉍油に比較してはるかに広い圧力範囲を持ち、得られる焼入かたさの変動が少ない。そのため真空熱処理用焼入油は従来の焼入油と異なり、その具備すべき性質として蒸気圧の



a : 1200°C×15 分 ガス冷却
 c : 1200°C×15 分 ガス冷却
 570°C×60 分 焼もどし
 b : 1200°C×15 分 油焼入れ
 d : 1200°C×15 分 油焼入れ
 570°C×60 分 焼もどし

写真 1 真空熱処理した高速度工具鋼の断面組織

低いこと、光輝性のよいことおよび焼入性の良好なことなどがあげられ十分にこれらの性質を満足する焼入油を選ぶ必要がある。

6. 焼入冷却途中の油中の浸炭現象

6.1 最外層の組成分布

真空ガス冷却、真空油焼入れした高速度工具鋼の断面組織を写真1に示した。ガス冷却と油焼入れにおいて顕著な差異があるのは焼もどし組織である。ガス冷却では表面と内部では同一の焼もどしマルテンサイトと複炭化物の混合組織であるが、油焼入れしたものでは最外層に腐食しにくい白層が約 30 μ 程度認められる。この白層は T. H. MALIN により真空油焼入れしたものについてのみ浸炭現象が起こると報告されている¹⁹⁾。すなわち、高速度工具鋼において高温真空中で加熱すれば表面は化学的に活性化され、それにとまって油焼入中に浸炭現象が起こり、真空油焼入れしたものは光輝性が劣化することに対応する。

図 7¹⁴⁾に塩浴熱処理および真空熱処理した SKH9 の表面層の Cr 濃度分布を示した。X線強度は純 Cr を 10⁴count/s (以下 C/S と表す) を示す条件下で行い得られた相対強度で表示した。ガス冷却、油焼入れのい

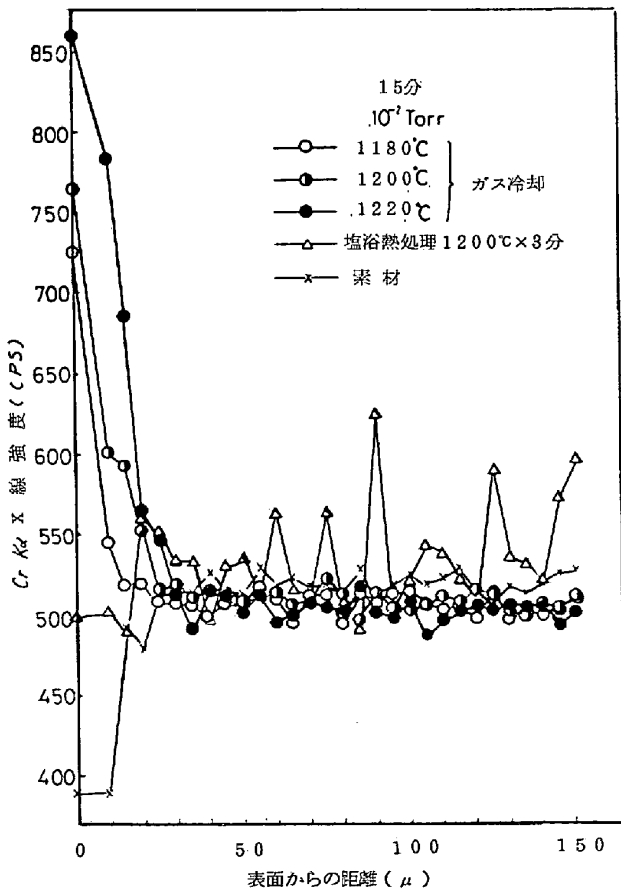


図 7 真空熱処理した高速度工具鋼の Cr 濃度分布の変化

れも表面において 765~800 C/S で内部の約 520 C/S に比べて高い強度を示し、また Cr 濃度が内部よりも高い範囲は表面から 25 μ の深さにおよぶ。なお素材についてはその濃度分布は必ずしもよい均一性を示さないが、炭化物が多量に存在することを考慮した場合、表面と内部の濃度差はないものとみなせる。一方、塩浴熱処理したものは逆に表面が減少しており、内部の約 250 C/S に対して 390 C/S と低い値を示し、これは高温塩浴によって鋼材が侵食されたためである。また焼入温度が高くなるにしたがい表面 Cr 濃度を増し、その高い濃度を示す距離も深くなる。このように真空熱処理した鋼材の表面 Cr 濃度が増加する原因として鋼材の外部から表面に真空蒸着、浸透する場合に、Cr の蒸着源としては 35 Ni-20Cr 合金製のトレイ以外に存在しないと考えられる。すなわち、加熱室内部は Mo 板と発熱体としてのグラファイト材で構成されており、合金トレイ以外に Cr の蒸着源は存在しない。そこで合金トレイの代わりに Cr をまったく含まない軟鋼製のトレイを用いて真空熱処理したものの濃度分布を調べた結果、軟鋼製トレイで処理したものは Cr 濃度の減少が生じ、このことは真空熱処理した高速度工具鋼の表面で Cr が増加する現象について合金トレイからの Cr が蒸着、浸透した結果生じたものであり、ここで問題となるのは 1200°C、10⁻² Torr で Cr が蒸発するという点である。純 Cr の蒸気圧は 1200°C で 10⁻³Torr、1400°C で 6 \times 10⁻²Torr であり、Cr が合金化した場合蒸気圧はさらに低くなるはずである。

図 8¹⁴⁾に真空熱処理した鋼材の断面の C 濃度分布を示した。化学分析値の既知なる各種炭素鋼を用いて C のカウント数と C% の検量線を求め、1.2% C 以上では検量線に外挿して求めた値である。油焼入れしたものでは表面下 35~50 μ の範囲で C の濃度が高くなっているが、ガス冷却では上記のような現象は認められない。図 8 (a)では焼入温度を 1200°C、真空度を 10⁻²Torr にして保持時間を変化させ、油焼入れしたものの断面にお

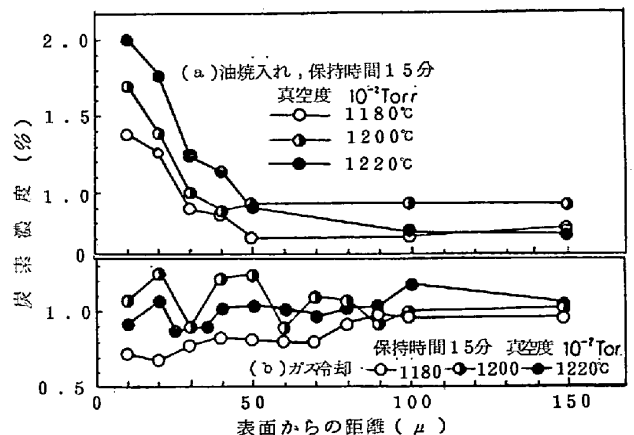


図 8 真空熱処理した高速度工具鋼の C 濃度分布の変化

けるC濃度分布を示すが、保持時間による差異は認められず、表面下 10μ の位置で約 $1.7\%C$ で内部に比べて高い濃度を示す範囲は表面下約 50μ であった。図8(b)の油焼入れにおいてその焼入温度を変えた場合、表面のC濃度は焼入温度が高くなるにしたがって増加する。 $1180^{\circ}C$ で $1.4\%C$ であるが、 $1220^{\circ}C$ では $2.0\%C$ となり、浸炭深さも $1180^{\circ}C$ で約 35μ 、 $1220^{\circ}C$ では約 50μ と焼入温度が高いほど深くなる。一方ガス冷却した場合には真空度および焼入温度を変えても表面のC濃度が増加する現象は認められない。油焼入れしたものについての浸炭が生じている。そこで浸炭の原因を考察してみると、まず真空加熱中に焼入油の蒸発分あるいは排気系統からの油分による汚染の結果として浸炭が考えられる。しかしガス冷却で浸炭していないこと、油焼入れしたものでも保持時間によるC濃度の差が認められないことから上記の説明では適当ではなく、白層は油焼入れした鋼材の冷却途中で浸炭が起こるものと考えられる。一般には油はC, H, Oを組成とする有機化合物で熱分解を起こしやすく、最も簡単な炭化水素系 CH_4 を考えると、 $CH_4 = [C] + 2H_2$, $[C] = [C]_r$ (ここで $[C]$ は原子状炭素、 $[C]_r$ はオーステナイトに固溶したCである)。上記の反応により浸炭を起こし、鋼材が真空高温中で表面が清浄化され化学的に活性化された状態ではこれに類似した反応が進行しやすい。

6.2 浸炭の可能性

真空油焼入れにともなう浸炭が焼入冷却途中の蒸気膜段階で発生した焼入油の熱分解ガスで行われたとすれば、塩浴炉、ガスふん囲気炉を用いて油焼入れしても浸炭は起こらない。さらに真空油焼入れでも高速度工具鋼以外の鋼種ではその鋼種の適正な焼入条件においては浸炭が認められなかつた。これらの点について検討すると、塩浴炉を使用する場合、鋼材に付着した熔融塩は鋼材と大気との反応のみならず、冷却途中における鋼材を熱分解ガスとの浸炭反応も阻止することが予想される。また塩浴炉やガスふん囲気炉では鋼材の酸化を完全に防止することは困難である。この場合、酸化膜は鋼材と熱分解ガスとの接触を妨げ浸炭反応を阻止することが考えられる。 $1200^{\circ}C$ で真空度 10^{-2} Torr で加熱後ただちに油焼入れを行うと浸炭層が生成したが、 $1200^{\circ}C$ で真空加熱した後、炉内圧を空気で 380 Torr とし 15 min 間酸化させて油焼入れした場合、酸化膜の生成している箇所は浸炭層が認められなかつた。

以上のことから試料表面の清浄加熱し冷却途中での浸炭反応の生成には不可欠な条件である。ところが高速度工具鋼では炭化物を固溶させるために一般に $1200^{\circ}C$ 以上の高い焼入温度が選ばれる。その結果油冷却途中で蒸気膜が安定に存在し、ふん囲気的あるいは熱的にも浸炭が容易な状況におかれるものと考えられる。

上述では高速度工具鋼の浸炭について固相側から検討

し、冷却途中での浸炭という特殊な状況下では浸炭の可能性が存在することを指摘した。しかし気相から見ると、たとえオーステナイトの炭素が未飽和であつてもふん囲気のカーボンポテンシャルが低い場合には浸炭は起こらない。そこでこの点について検討する。

熱分解ガスの分析結果から判断して実際のふん囲気よりもはるかに低いことが予想される $75\%H_2$, $25\%CH_4$ からふん囲気のカーボンポテンシャルを CORIOLIS¹⁶⁾ 図から求めると、蒸気膜が存在すると考えられる $800^{\circ}C$ 以上で完全にススの析出域にある。ただしこのことは鉄についての計算であるが、高速度工具鋼の場合でも考察に大きな誤りはなく、むしろ CORIOLIS の図の適用は気相と固相が平衡にある場合に限られることに問題が残る。通常の高速度鋼で平衡に達するためには長時間を要する。

COLLIN¹⁷⁾ らはその理由として浸炭初期では表面炭素量の増加速度が鋼材表面へのガスの移動速度および鋼材表面でのガス分解速度に律速されることを指摘しているが、冷却途中での浸炭では鋼材表面に接触した焼入油は蒸気膜形成後もその表面に吸着し、直接分解して浸炭すると考えられ、このような状態ではガスの移動速度は無視でき、吸着した油分子の分解速度も非常に大きいため鋼中の炭素の拡散が律速段階になるであろう。その結果瞬時にして表面炭素量を増すものと推察される。さらに最も不都合なことはその多くが浸炭に付随してすすの析出、あるいはすすの焼付きが起こることである。そのため鋼の表面は黒く汚れ、光輝度は極度に低下する。

なお浸炭が起こるためにはつぎの条件をすべて満たすことが必要である。

- (1) 鋼の表面が清浄加熱されていること。
- (2) 熱処理条件は冷却途中で安定な蒸気膜段階が存在するような冷却剤であること。
- (3) 冷却剤は熱分解によつて浸炭性ガスを発生しうること。
- (4) 鋼中の炭素量は冷却途中で未飽和であること。

実際問題として条件(2)を満たす鋼としては、焼入温度の高い高速度工具鋼などに限定され、 $1050^{\circ}C$ 以下で焼入れを行う鋼種では浸炭現象は認められなく、当然のことながらすすの析出に対しては条件(4)は必要でない。

6.3 浸炭現象の防止法

冷却途中での浸炭現象を防止するためには、前記の(1)~(4)の条件のうちいずれか1つを除去すればよい。(1)の鋼表面の清浄化は真空熱処理には不可欠な条件である。(4)は鋼自身もつ組織の特性であつて人為的な制御は不可能である。(3)の浸炭性ガスは焼入油以外の不活性ガスや水などを用いればよいが、ガスではその冷却能から必然的に適用鋼種や被処理材の大きさが限定されてくる。

結局、条件(2)の冷却途中で安定な蒸気膜段階が存在することを制御する以外にない。この観点に立つて筆者らは、最初ガス冷却により焼入温度から蒸気膜段階の現れなくなる温度まで冷却し、つぎに油冷に移行する2段階冷却法を考案した¹⁶⁾。ここで問題となるのはどの温度で油冷に切り換えるかという点であるが、銀試片による測定で特性温度が560°Cを示す焼入油に対して800~900°Cを採用して好結果を得ている。実用炉を用いてガス冷却、油焼入れおよび2段階冷却した結果、その光輝性について比較してみると、高速度工具鋼(SKH9)を真空度 10^{-2} Torr, 1200°Cで15min間加熱後ガス冷却した場合光輝度は130%であったが、油焼入れすれば20%といちじるしく劣化する。しかし2段階冷却を行うことによりその油冷への切り換え温度を1000°Cでは68%、800°Cでは128%と顕著に光輝度を改善することができた。また焼入油の冷却速度に関しては幸いなことにその蒸気膜段階の冷却速度は非常に小さいため蒸気膜段階をガス冷却で置き換えてもほとんど支障ない。

7. 真空熱処理の動向

真空熱処理の将来性について考えてみると、まず現在の真空熱処理炉ではバッチ式のものほとんど占めており、そのため従来のふん囲気ガスを使用した無酸化ふん囲気炉よりは生産性ならびに経済性などがかなり低下していることがあげられる。無酸化ふん囲気炉では現在焼入れ工程が終了すると、直ちに焼もどし工程が引続いて連続的に行われ、連続炉を採用している比率が近年とみに多くなっている。これに対して連続式真空熱処理炉がアメリカですでに開発、実用化されつつあると報告されているが、わが国では今後の課題であり、現状の生産性の低いバッチ炉から生産性を向上させる意味において連続炉の開発が急務と考えられる。

つぎに冷却剤の問題である。真空熱処理炉の開発された当初は、不活性ガスを封入してそれを炉内にとりつけた冷却ファンにより急速にかくはんしてガス冷却を行う炉であった。しかし冷却速度から考えてかなり不十分であり、空冷用工具鋼、高速度工具鋼など処理材料が制約された。そこでガス冷却よりも冷却速度の良好な油焼入真空熱処理炉が開発され、対象鋼種ならびに処理材の大きさ、量などに大いに適用範囲が拡大された。しかし前述したように従来まで使用していた大気圧で冷却性能が良好なる焼入油は、大気圧より減圧された真空中ではかなり冷却能が劣化し、不適当であることがわかった。今後は相矛盾する因子をうまく適合させて光輝性の良好であり、冷却性能が優れ、かつ蒸発しにくい真空熱処理に最適な焼入油の開発が望まれる。また鋼材の焼入硬化性に重点をおくべきであり、この見地より現状の油冷却よりも一層冷却速度の大なる水冷できる真空熱処理炉の改善が必要であり、これにより現在まで油冷用工具鋼およ

び特殊鋼のみに制約されていたものが、将来焼入性の比較的小さい構造用鋼にも適用でき、無酸化ふん囲気炉と同程度に使用できるものと考えられる。

さらに真空熱処理の経済性の問題であり、今後は真空熱処理のコストを安くするくふうが必要である。現在では真空熱処理は付加価値の高く、かつかなり高級な特殊鋼たとえば高合金鋼、高速度工具鋼しか利用されておらず、熱処理後の研磨が不可能なもの、複雑な形状のものに採用され、無酸化ふん囲気炉、塩浴炉の代用として使用されているにすぎない。しかし真空熱処理炉を採用することにより前述したように他の熱処理では期待できないような多くのメリットを持っている。従来、真空溶解ならびに真空脱ガス処理は開発当時高級な特殊鋼のみに限定して利用されていたが、不純物ガスのメリットがあるので、コストが安くなった現在では広く普通鋼にも応用されている。これらの事例から見てもわかるように、真空熱処理技術は現在緒についたばかりであるため高級材料しか採用されないが、真空熱処理のかずかずのメリットが良好であることが判明しているためコスト面ならびに装置面、その他の面で解決されるならば今後広く利用されるものと思われる。

8. む す び

以上、真空熱処理の利点、その問題点などについて簡単に述べたように、他の熱処理法ではこれらのメリットを兼ね備えているものは見当たらない。しかし、その反面実用化されてからも日も浅く、また熱処理変形、寿命などの実験結果も少ない現状であり、かなり多くの問題が残っており、今後の研究が期待される。さらに真空熱処理炉を使用することによりその作業環境も良好で、かつ操作が簡単で自動操作が可能であり、将来、精度および信頼性の高い熱処理に要求に応じるべく、無公害、省エネルギー型の炉として明日の熱処理をになつて今後一層飛躍するものと確信する。

文 献

- 1) 山中久彦: 真空熱処理, (1973), p. 7 [日刊工業新聞社]
- 2) A. S. DARLING: Metallurgia, Oct, 139 (1960)
- 3) F. J. BACKET and BURTENSHAW: Metallurgia, March, 107 (1962)
- 4) R. K. GILER: Industrial Heating, 8 (1958), p. 1517
- 5) 渡辺 敏: 鑄鍛造, 291 (1972), p. 37
- 6) 山中久彦, 中村 衛: 大阪府立工業奨励館報告, 55 (1971), p. 1
- 7) 朝倉昭二: 工具鋼技術研究会テキスト, (1970), p. 1
- 8) 山中久彦, 石神逸男: 日本金属学会昭和48年春期大会概要, (1973)
- 9) 山中久彦, 石神逸男: 大阪府立工業技術研究所報

- 告, 60 (1973), p. 12
- 10) 山中久彦: 熱処理, 17 (1977), p. 357
 - 11) 蛙田博之: 金属, 5 (1972), p. 40
 - 12) 山中久彦, 中村 衛, 石神逸男: 大阪府立工業奨励館報告, 57 (1972), p. 12
 - 13) T. H. MALIN: Iron Age, 208 (1971), p. 57
 - 14) 石神逸男, 山中久彦: 大阪府立工業技術研究所報告, 60
 - 15) 石神逸男, 山中久彦: 日本金属学会誌, 40(1976), p. 61
 - 16) E. G. CORIOLIS, and O. E. CULLEN: Trans. ASM, 38 (1947), p. 659
 - 17) R. CALLIN, M. BRACKACZEK: J. Iron Steel Inst, 207 (1969), p. 1122
 - 18) 石神逸男, 山中久彦: 日本真空協会第 19 回連合講演会講演集, (1978), p. 85
-