

浸炭機構に基づく真空浸炭材の炭素濃度分布予測

森田 敏之*・羽生田 智紀*

Prediction of Carbon Profiles in Vacuum-carburized Steels Based on Carburizing Mechanism

Toshiyuki MORITA and Tomoki HANYUDA

Synopsis : In order to develop effective ways to estimate carbon distribution in vacuum carburized steel, the surface interaction during vacuum carburizing was investigated. 0.1 mm thick specimens were vacuum carburized for sufficiently long time. The carbon content and carbide area fraction of specimens proved to be the value in equilibrium with graphite. This result shows that the graphite exists while vacuum carburizing on the surface of specimens, and that the local equilibrium between specimens and graphite is dominant factor. Carbon profile of carburized round bar was calculated on the basis of diffusion equation, on the assumption that surface carbon content is as much as the value in equilibrium with graphite. The calculated carbon profiles correspond to measured ones for some materials and carburizing conditions.

Key words: low alloy steels; case hardening steels; vacuum-carburizing; carburizing mechanism; prediction of carbon profiles.

1. 緒言

浸炭焼入は鋼材の表面硬化熱処理の代表的なものである。近年、従来のガス浸炭法に代わり、真空浸炭法が普及し始めている。真空浸炭は、粒界酸化が生じない、浸炭時間が短くランニングコストが安い、細穴内面に均一に浸炭できる等の利点がある¹⁻⁴⁾。

しかし、真空浸炭の浸炭機構については不明な点が多く、浸炭期の表面炭素濃度および炭化物の有無についても①表面炭素濃度は A_{cm} 線となりセメントナイト（以下 θ ）は生成しない⁵⁾、②表面が完全に炭化物で覆われ、表面炭素濃度は6.7%となる⁶⁾、③雰囲気との平衡反応で浸炭が起こっており、雰囲気ガスの分圧制御で表面の炭素濃度を自由に制御可能⁷⁾、等の実験結果があり統一的な見解は得られていない。そのため、鋼材成分の影響を理論的に予測する手段がなく、鋼材成分に応じた炭素濃度分布の制御が十分にできていない。

本研究では、真空浸炭における表面の炭素濃度や炭化物量を決定するメカニズムを解明し、炭素濃度分布予測技術を確立することを目的とした。

2. 実験方法

本研究に用いた試験片は、厚さ0.1 mmの薄板および直径25 mmの丸棒である。前者は浸炭の表面状態の観察に用い、後者はシミュレーションとの比較のための炭素濃度分布測定に用いた。前者の薄板状試験片は板厚が炭素の拡散距離と比較して十分に薄いため厚さ方向の炭素濃度分布を無視することができ、断面全体を浸炭表面と同じ状態とみなすことができる。また後者の丸棒状試験片は直径が炭素の拡散距離と比較して十分大きいいため、表面の曲率を無視し平面とみなすことができる。

共試材は純度99.9%の純鉄またはJIS SCr420を基本成分として、Si, Cr添加量を変化させた5鋼種である。Table 1に供試材の化学成分を示す。供試材を高周波誘導炉を用いて真空中で溶解し、30 kg鋼塊に鑄造した後、直径30 mmに1523Kにて熱間鍛造した。厚さ0.1 mmに冷間圧延し、これを真空中で1223K, 3.6 ks保持後空冷して試験片とした。浸炭には大同特殊鋼（株）製プラズマ浸炭ガス冷炉を用い、原料ガスとしてプロパンを用いた。浸炭はTable 2に示す条件で行った。浸炭処理後は浸炭温度から直接ガス

Table 1. Chemical composition of materials (mass%).

Grade	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	O
Pure iron	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel A	0.2	1.8	0.8	0.013	0.018	0.10	0.05	0.5	<0.01	0.014	0.001
Steel B	0.2	1.5	0.8	0.022	0.014	0.10	0.05	0.7	<0.01	0.014	0.001
Steel C	0.2	0.8	0.8	0.008	0.012	0.10	0.05	0.8	<0.01	0.016	0.001
Steel D	0.2	0.2	0.8	0.006	0.008	0.10	0.05	1.0	<0.01	0.015	0.001
Steel E	0.2	<0.01	<0.01	0.010	0.011	<0.01	<0.01	4.9	<0.01	0.016	0.001

平成17年10月17日受付 平成17年12月6日受理 (Received on Oct. 17, 2005; Accepted on Dec. 6, 2005)

* 大同特殊鋼（株）(Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 477-0032)

焼入し、EPMAを用いた炭素濃度の測定、光学顕微鏡組織観察に供した。

また丸棒状の試験片は、上記と同じ条件にて直径30mmに熱間鍛造し1223K、3.6ks保持後空冷した後、直径25mmに機械加工したものを試験片として用いた。この試験片を浸炭した後、EPMAで炭素濃度を測定した。

3. 実験結果

Fig. 1に厚さ0.1mmの薄板を真空浸炭後焼入れたものの代表的な組織を示す。腐食には5%ナイトール溶液を用いた。試験片表面の白色層は試験片保護のためのNiメッキである。写真右下の数字は炭化物面積率の実測値である。

試験片を薄板にすることによって、Steel E以外ではいずれの浸炭条件でも中心まで均一な組織が得られている。純鉄に存在している炭化物はラメラ状もしくは粒界に薄く析出していることから、冷却工程で析出したものと考えられる。浸炭中にはオーステナイト（以下 γ ）単相であったと考えられる。Steel Aでは今回実験を行った全ての温度でマルテンサイトとパーライトの混合組織が得られており純鉄と同様に浸炭中に炭化物は存在していなかったと考えられる。Steel Bには1123Kにおいて浸炭中に生成したと考えられる粗大な炭化物が観察されるが、他の温度では浸炭中に生成したと考えられる炭化物は観察されない。Steel Cでは1123K、1223Kでは粗大な塊状の炭化物とパーライトの混

合組織が得られており、1323Kではレンズ状のマルテンサイト、残留 γ と矢印で示す粗大な塊状の炭化物の混合組織が得られており、いずれの温度においても粗大な炭化物が確認できる。Steel Dでは全温度で粗大な球状の炭化物とパーライトの混合組織が得られている。Steel Eでは均一な組織が得られた1323Kで処理した試料はナイトールに全く腐食されない炭化物単相と考えられる組織となった。この試験片はX線回折によりほぼ θ 単相であることを確認している。他の温度で処理した試験片も中央付近にパーライトが生成しているが表面付近は炭化物単相となっており、さらに長時間の処理を行えば1323K処理材と同じく炭化物単相となると考えられる。

4. 考察

4.1 熱力学計算

Fig. 2に各成分の計算状態図を示す。計算には熱力学計算ソフトThermo-Calc[®]を用い、データベースとしてSGTE Solution Database ver.2⁹⁾を用いた。このような熱力学計算では黒鉛を無視して計算することが多いが、真空浸炭では処理材や炉壁等に黒鉛が付着するスティングと呼ばれる現象があることを考慮し、計算に黒鉛を含めている。黒鉛を含めた計算を鉄-炭素系で行うと、 θ は準安定相であるため平衡状態図上には現れないが、多成分系では θ に合金元素が固溶することでエネルギーが低下するため、安定相となり計算状態図中に現れることがある。図中●は今回実験した温度での黒鉛が析出する炭素濃度を表す。

純鉄では鉄-黒鉛系が安定であるため、全ての温度で黒鉛と平衡する相は γ 単相となる。Steel Aも純鉄と同様の状態図であり、黒鉛と平衡する相は γ 単相である。Steel Bは1273K付近以上では黒鉛と平衡する相が γ 単相であるが、

Table 2. Conditions of carburizing.

Temperature	Holding time	Propane flow
1123K	259.2ks	7dm ³ /s
1223K	172.8ks	10dm ³ /s
1323K	86.4ks	13dm ³ /s

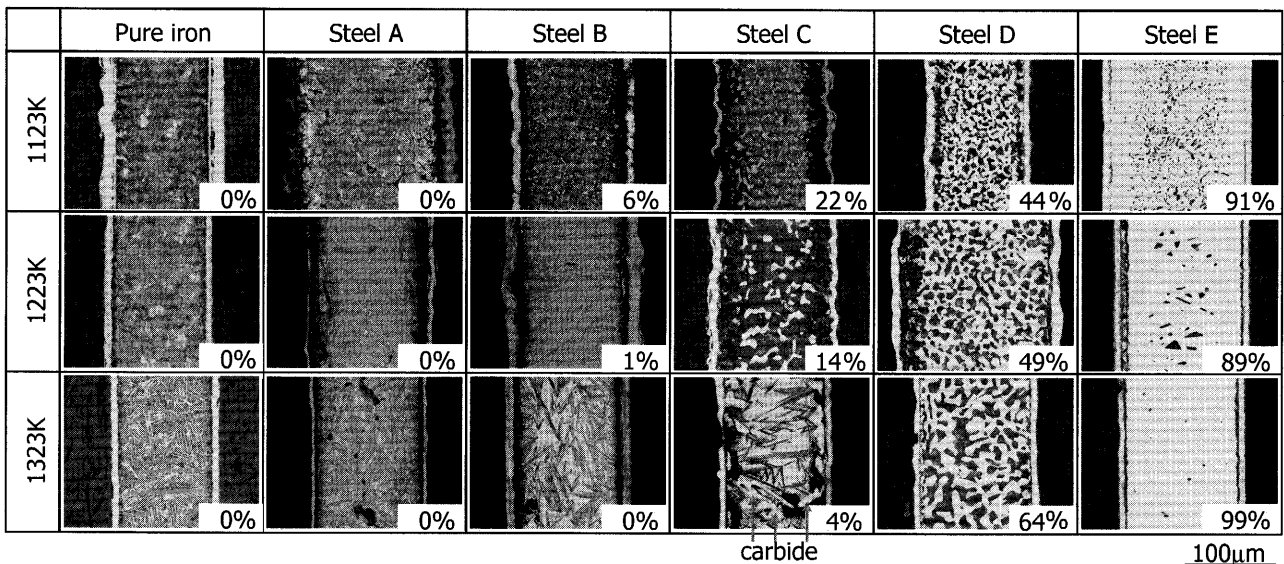


Fig. 1. Microstructures of vacuum-carburized specimens.

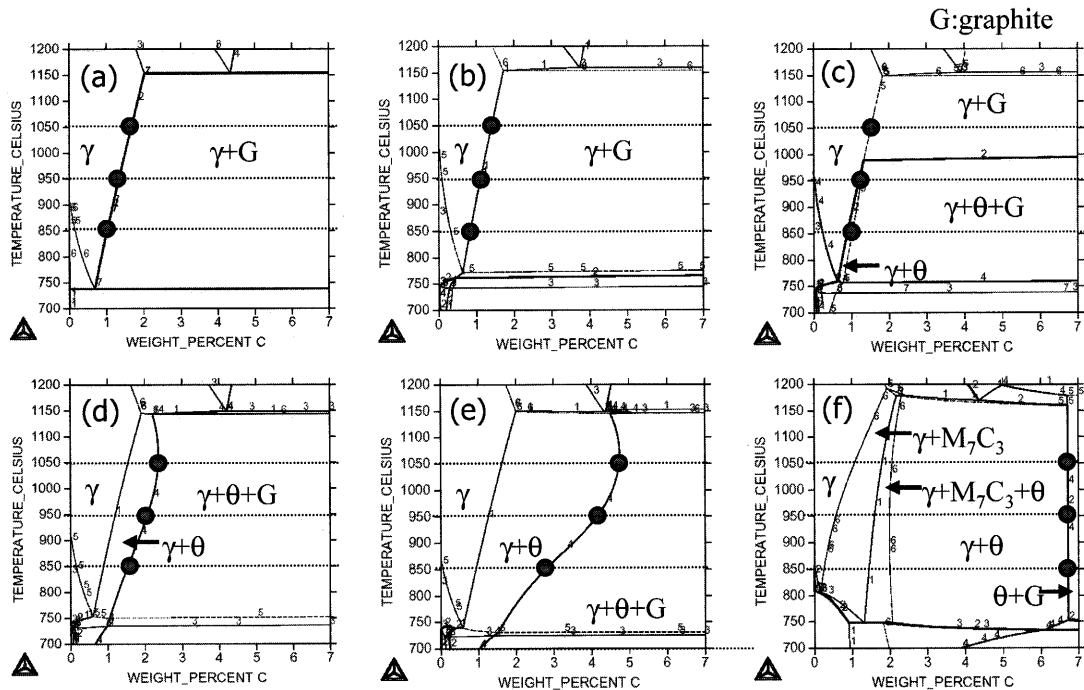


Fig. 2. Calculated phase diagrams. (a) Pure iron, (b) Steel A, (c) Steel B, (d) Steel C, (e) Steel D and (f) Steel E.

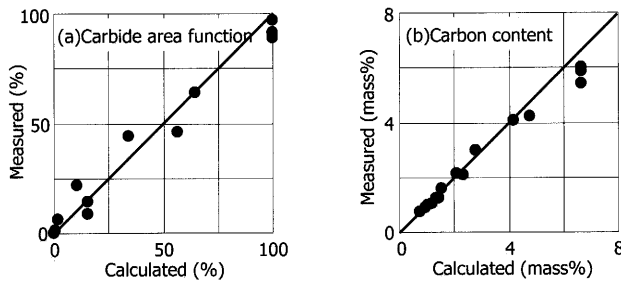


Fig. 3. Carbide area fraction and carbon content of 0.1 mm thick specimens for materials shown in Table 1. Carburizing conditions are shown in Table 2.

1273K以下では γ , θ の2相と平衡する。Steel C, Dでは全温度で黒鉛と平衡する相が γ , θ の2相となる。Steel Eでは黒鉛と平衡する相は θ 単相となる。これらの計算結果は、Fig. 1に示す浸炭中の炭化物の有無と一致している。Fig. 3にThermo-Calcを用いて計算した黒鉛と平衡する状態の炭化物量、および炭素濃度とそれらの実験結果との比較をそれぞれ示す。計算値と実測値はよく一致する。

以上から真空浸炭中の表面では、黒鉛と鋼材の局所平衡が成立していると考えられる。

計算結果が黒鉛との平衡状態を記述していることを確認するため、Steel A, D, Eの薄板状試験片に黒鉛を密着させて1MPaの圧力を加え、0.1 Paの減圧下で1223K, 172.8 ksの真空熱処理後ガス焼入を行い、組織を真空浸炭材と比較した。結果をFig. 4に示す。写真右下の数字は炭化物面積率の実測値である。

この実験でも真空浸炭材と同様にSteel Aでは熱処理中に生成した炭化物は存在せず、Steel Dでは50%程度の炭化物面積率を占め、Steel Eでは100%近い炭化物面積率を

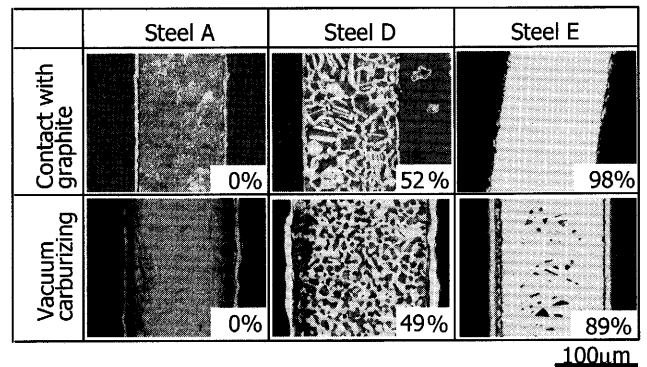


Fig. 4. Microstructures of specimens contacted with graphite at 1223K for 172.8 ks and vacuum carburized at 1223K for 172.8 ks.

占めた。この結果からも真空浸炭中の表面では、黒鉛と鋼材の局所平衡が成立していると考えられる。

4.2 浸炭シミュレーション方法

上記の知見を応用し、真空浸炭後の炭素濃度分布を予測するシミュレーションを行い、浸炭後の炭素濃度分布に与える浸炭条件及び合金成分の影響について検討を行った。シミュレーションは以下の条件の下にFickの第2法則を差分法を用いて解くことにより行なっている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで D は拡散定数を、 t は時間、 C は炭素濃度を、 x は深さ方向への距離を表す。

①浸炭期の表面は黒鉛と平衡する状態にあるものとし、平衡相・平衡組成はThermo-Calcを用いて算出する。

②内部では炭素が炭化物と γ 相に分配されるので、平衡相・平衡組成はThermo-Calcを用いて算出する。反応に要する時間は無視する。

③炭化物中の炭素は固定され γ 相中の炭素のみ拡散する。

④拡散定数はWells¹⁰らの測定値を温度と炭素濃度のみで依存する形で回帰した以下の近似式を用いる。 C は炭素濃度(mass%), T は浸炭温度(K)を表す。

$$D(C,T) = \exp \left\{ 18.5 - 1.5C + \frac{546C^2 + 2361C - 19410}{T} \right\} \dots (2)$$

このシミュレーションでは γ 相中の炭素拡散のみを考慮しており、2元系では浸炭の進行と共に鋼材成分が状態図上を高炭素側に移動する。炭化物が析出していれば γ 相中の炭素濃度は一定となるので、炭化物析出領域中の拡散が起これば炭化物析出領域は増加しない。しかしFig. 5に示す通り、3元系以上では浸炭の進行と共に鋼材成分は状態図上の素材成分と炭素軸を結ぶ直線上を高炭素側に移動する。炭化物が析出している領域では、Tie lineが素材成分と炭素軸を結ぶ直線上にないため、浸炭の進行に従って炭化物量が増大すると γ 相中の固溶炭素濃度が増加する。このため、炭化物析出領域中にも炭素濃度分布が存在し、この炭素濃度分布の勾配に沿った炭素拡散によって炭化物析出領域の成長が起こる。

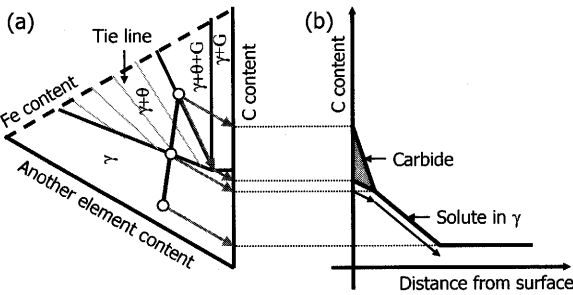


Fig. 5. Mechanism of diffusion in carbide precipitating area. ((a) Schematic ternary phase diagram, (b) schematic carbon concentration profile.)

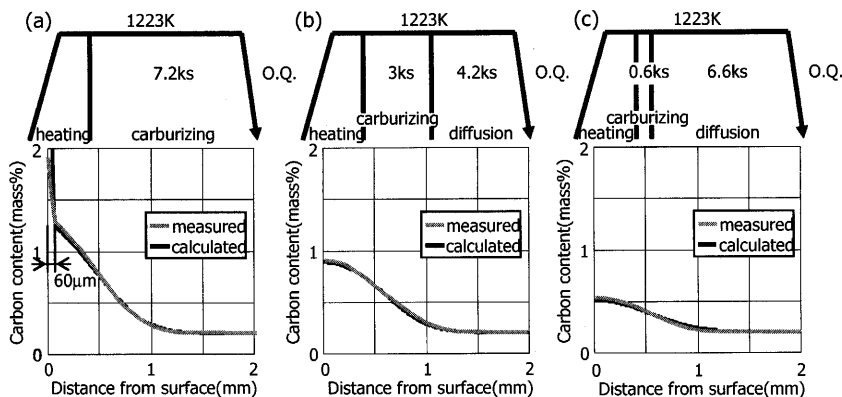


Fig. 6. Calculated and measured carbon concentration profile for steel D.

4.3 浸炭シミュレーション結果

JIS SCM420にあたるSteel Dに対し処理時間を一定とし、浸炭時間と拡散時間を変化させた場合の計算結果を実測とともにFig. 6に示す。浸炭のみを行った場合(a)には、表面に炭化物が存在しており、炭素濃度が非常に高くなっている。炭化物析出領域の厚さは60 μ mと計算され、Fig. 7に示す組織観察結果と一致する。Fig. 6(b), (c)のように浸炭後拡散を行うと、炭化物は溶解し表面炭素濃度は低下する。いずれの浸炭条件においても計算と実測は良い一致を示す。

4.4 鋼材成分の影響

鋼材成分を変化させた場合の炭素濃度分布をシミュレーションにより求めた。計算結果を実測値と共にFig. 8に示す。計算は実測と良い一致を示し、本研究で用いたこのシミュレーションは鋼材成分の影響も精度良く推定可能である。鋼材成分が高Si低CrであるSteel BではSteel Dと比較して表面炭素濃度が低く、浸炭深さも浅くなる。このような傾向はガス浸炭でも見られるが、ガス浸炭では表面炭素濃度が雰囲気との平衡で決まっており、炭素の活量を増大させるSi, Niの添加、及び活量を減少させるCr, Moの削減により炭素の活量係数が増大し、雰囲気と平衡する炭素濃度が減少したことによるとされている¹¹⁻¹³。

真空浸炭には浸炭期と拡散期があり、その両方における鋼材成分の影響を考える必要がある。Fig. 9にFig. 8(a)に示す浸炭条件で拡散を行わなかった場合の炭素濃度分布を示す。Fig. 2が示す通り、Steel Bでは真空浸炭中に炭化物がほぼ生成しないが、Steel Dでは炭化物が生成するため、試料表層の炭化物析出領域ではSteel BよりもSteel Dの炭素濃度が高い。しかし、炭化物析出領域以外での拡散に寄与する固溶炭素濃度分布に大きな差はない。このことから浸炭期に生成した炭化物が拡散後の炭素濃度分布に影響を与えていることが考えられる。

Fig.10にシミュレーションを用いて求めた表面炭素濃度の時間変化を示す。図中soluteは固溶炭素濃度を、totalは固溶炭素と炭化物中の炭素を合計した濃度を表す。Steel B, D間では、浸炭中の拡散に寄与する固溶炭素濃度に顕著

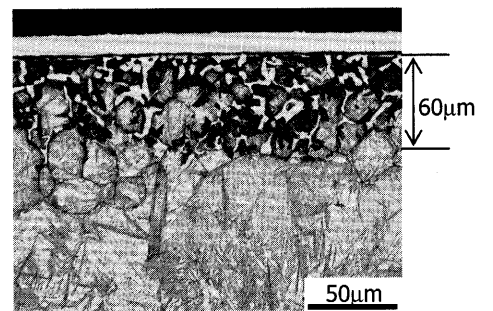


Fig. 7. Carbide in the surface layer of round bar carburized in same condition as Fig. 6(a). Material is Steel D.

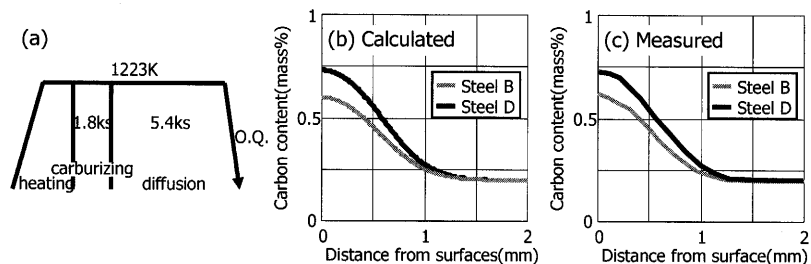


Fig. 8. Calculated and measured carbon concentration profiles for Steel B and Steel D vacuum carburized under the same condition.

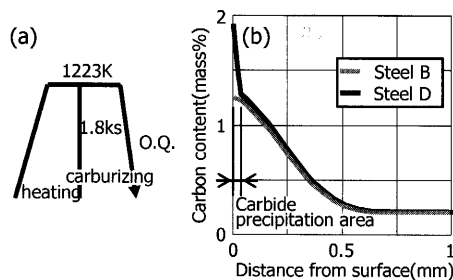


Fig. 9. Measured carbon concentration profiles for Steel B and Steel D vacuum carburized under the same condition as Fig. 8(a) without diffusion period.

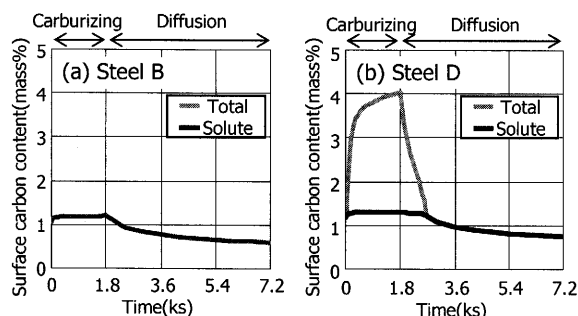


Fig. 10. Change in total and solute carbon content at surface during heat treatment for Steel B and Steel D under the same condition as Fig. 8(a).

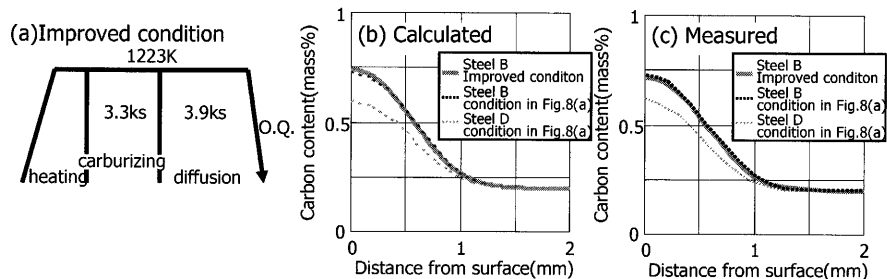


Fig. 11. Calculated and measured carbon profiles for Steel B carburized in improved condition.

な差がないが、Steel Dでは浸炭期に炭化物が生成し拡散期に溶解している。この炭化物の溶解による炭素の供給のため、拡散期に入っても炭化物が完全に溶解するまでは表面の固溶炭素濃度が低下せず、浸炭期と同等の固溶炭素濃度を保つ。しかしSteel Bでは浸炭中にほとんど炭化物が生成せず、炭化物の溶解に伴う炭素供給がないため拡散期に入るとすぐに表面の固溶炭素濃度の低下が始まる。このためSteel Bでは浸炭処理後の表面炭素濃度がSteel Dと比較して低くなる。このことから合金成分の炭素濃度分布に及ぼす影響は、浸炭期の炭化物生成量を変化させ、拡散期での炭化物の溶解に伴う炭素供給量を変化させることによるものであるといえる。

以上のことから表面炭素濃度は鋼材成分の影響を受け、炭化物生成元素であるCr, Moの添加と共に上昇し、炭化物生成阻害元素であるSi, Niの添加と共に減少する。

4・5 処理条件決定への応用

歯車等の浸炭材では通常473K以下の低温焼戻を行った

後に使用するため、低温焼戻後に最も高い硬さが得られる0.75 mass%程度の表面炭素濃度とすることが望ましく、浸炭条件を合金成分に応じて調節し表面炭素濃度を最適値とする必要がある。Fig. 8(c)に示すように、JIS SCr420に相当するSteel Dは1223Kにおいて浸炭時間1.8ks、拡散時間5.4ksの条件で表面炭素濃度が0.75%となる。同じ浸炭条件でSteel Bは表面炭素濃度が0.1%程度少なくなり、最適な表面炭素濃度が得られない。表面炭素濃度を最適値とするためには浸炭時間3.3ks、拡散時間3.9ksの条件で浸炭処理を行う必要がある。この条件での炭素濃度の計算値と実測値をFig.11に示す。計算値と実測値は良く一致した。以上からこのシミュレーションを真空浸炭での炭素濃度制御方法として利用することが可能である。

5. まとめ

真空浸炭中の表面状態を解析し、炭素濃度分布予測法を

確立することで以下の知見を得た。

(1) 真空浸炭中の鋼材表面は黒鉛との局所平衡が成立しており、鋼材成分によって炭化物量は0~100%まで変化する。

(2) 表面状態が黒鉛と平衡する状態であるとし、炭化物の存在を考慮して拡散方程式を解く事で炭素濃度分布を精度よく計算する事が可能である。

文 献

- 1) M.Sugiyama: *Netsu Shori*, **37** (1997), 154.
- 2) T.Machi: *Netsu Shori*, **45** (2005), 80.
- 3) 下里吉計: 工業加熱, **39** (2002), 21.
- 4) 門野 徹: 工業加熱, **39** (2002), 29.
- 5) 奥宮正洋, 新美 格, 恒川芳樹, 門谷政幸: 第31回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1990), 29.
- 6) 井上洋介, 井上吉弘: 第58回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (2004), 1.
- 7) K.Kawata: *Netsu Shori*, **44** (2004), 289.
- 8) B.Sundman and B.Jansson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 9) I.Ansara and B.Sundman: *Comuer Handling and Dissemination of Data*, ed. by P.S.Glaeser, (1987), 154.
- 10) C.Wells, W.Batz and R.F.Mehl: *Trans. AIME*, **188** (1950), 553.
- 11) N.Murai, T.Tsumura and M.Osabe: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 47.
- 12) F.J.Harvey: *Met. Trans.*, **9** (1978), 1507.
- 13) R.Collin, S.Gunnarson and Thulin: *J. Iron Steel Inst.*, **210** (1972), 785.
- 14) T.Morita and T.Hanyuda: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 510.
- 15) K.Takada, T.Inoue and K.Kaneko and T.Toyoda: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **32** (1982), 66.