

## 技術論文

## Technical Paper

## 肌焼鋼のガス浸炭性に及ぼす酸化層の影響

寺田紘樹\*<sup>1</sup>, 森田敏之\*<sup>2</sup>, 宮崎貴大\*<sup>1</sup>

## Effect of Oxidation Layer on Gas Carburizing Performance in Case-Hardening Steel

Hiroki Terada, Toshiyuki Morita, and Takahiro Miyazaki

## Synopsis

Gas carburizing is widely used for strengthening automotive transmission parts such as gears and CVT pulleys. Homogeneous carburized layer, which forms martensite after quenching, could ensure high fatigue strength and wear resistance of the parts. Though carbon can be introduced into austenite phase at carburizing temperature, retardation of carburizing is reported in Nb bearing steel and high temperature resistant steel. In this study, typical case hardening steel JIS-SCr420 was gas carburized and the influence of oxidation layers, which were formed during heating before carburizing, was investigated on the introduction of carbon. For comparison, steel grades with change in the amount of chromium, silicon, and manganese were prepared.

It was found that the carburizing is inhibited due to the oxidation layer and the degree of retardation increases with thickness of the layer. Especially, the thickness of Cr-rich oxidation layer formed at the boundary between parent phase and Fe oxidation layer significantly inhibits the carburizing.

## 1. 緒言

浸炭焼入れは鋼材の表面硬化処理の代表的なものであり、歯車・シャフトなどの高い疲労強度・耐摩耗性が要求とされる部品に用いられている。その中でもガス浸炭法は、大量生産性に優れ、ブドア反応から予想される平衡する鋼材中の炭素濃度“カーボンポテンシャル（以下、CP）”を用いて雰囲気を制御するCP制御により、安定した操業が可能であることなどから工業的に広く利用されている<sup>1)~3)</sup>。

CP制御を行うことを前提として、雰囲気ガスの組成が同じ場合に、同一のCP、温度、時間のガス浸炭を行えば、鋼材の表面からの炭素侵入量に差は無く、同一の炭素濃度分布が得られるはずである。しかしながら、特定の鋼種で予測される炭素侵入量よりも少ない、浸炭

阻害の事象が報告されている。たとえば、江藤<sup>4)</sup>らは、Nbを添加したSCM420において、浸炭前の切削工程で生成した加工変質層による浸炭阻害を、また藤田<sup>5)</sup>らは、耐熱浸炭軸受鋼において浸炭中に生成・成長するCr酸化物による浸炭阻害を報告している。すなわち、CP制御した雰囲気からの炭素の侵入は、加工や浸炭中の酸化による表層付近の組織変化の影響を受けることがある。

ところで、ガス浸炭の昇温工程では、使用炉や処理条件の違いにより被処理材の表面に酸化層が形成されることがある。この酸化層は、前述の事象のように浸炭工程での炭素の侵入に影響すると想定されるが、報告事例はほとんどない。

本研究では、浸炭阻害の要因として考えられる昇温工程における酸化に着目し、代表的な肌焼鋼であるJIS-SCr420をベースにO<sub>2</sub>との反応活性がFeよりも大きい

2013年6月13日受付

\*1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\*2 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

Cr, Si, Mn 含有量を変化させた種々の鋼<sup>6)</sup>における、浸炭阻害へ及ぼす酸化層の影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

本研究で用いた供試材の化学成分を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of test steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr
A	0.20	0.21	0.85	0.01	1.00
B	0.20	0.21	0.86	0.01	0.50
C	0.20	0.20	0.85	0.01	1.52
D	0.20	0.20	0.85	0.01	2.03
E	0.20	0.50	0.85	0.01	1.00
F	0.20	1.01	0.85	0.01	1.01
G	0.20	0.21	1.50	0.01	1.00

JIS - SCr420 を基本成分として、Si, Mn, Cr 含有量を変化させた7鋼種である。供試材は高周波誘導炉を用いて真空中で溶解し、150 kg 鋼塊に铸造した後、1523 K で熱間鍛造しφ 60 mm の棒鋼に鍛伸した。この棒鋼に1183 K の焼ならし処理を施した後、機械加工にて酸化試験片および浸炭性試験片を製作し、次節以降に記述する酸化増量試験および浸炭性評価試験に供した。Fig. 1 に酸化増量試験片形状、Fig. 2 に浸炭性評価試験片形状を示す。なお加工の影響を排除することを目的に、各試験片の表面は研磨を施し、組織観察により加工変質層の除去を確認している。

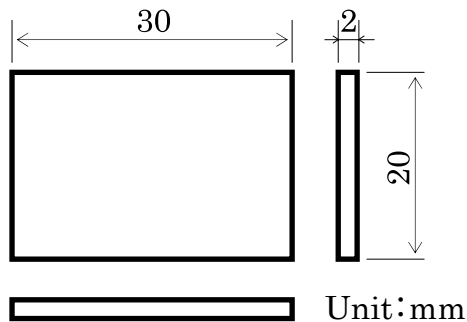


Fig. 1. Schematic illustration of specimens for measurement of oxidation mass gain.

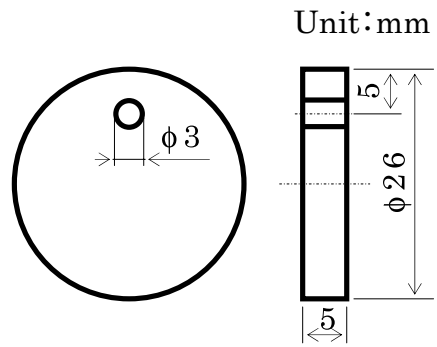


Fig. 2. Schematic illustration of specimens for examination of carburizing performance.

### 2. 2 酸化増量試験

各供試材の加熱温度・加熱時間に伴う酸化増量の変化を求めた。酸化処理は大気炉にて、試験片をるつぽに入れた状態で Fig. 3 に示す条件で実施し、試験片の処理前後の重量変化を精密天秤にて測定し、単位面積当たりの重量変化を酸化増量とした。実際の作業においては、被処理材や浸炭条件によって様々な昇温パターンが存在するため、本実験では温度6水準、時間2水準で変化させ試験を行った。

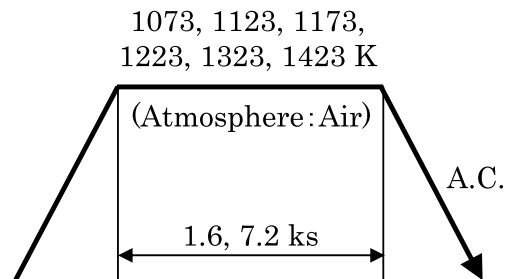


Fig. 3. Conditions of oxidation treatment for measurement of oxidation mass gain.

### 2. 3 浸炭性評価

今回の実験では、連続炉では昇温時に酸化された後に浸炭されることを考慮し、各供試材を Fig. 4 (a) に示す条件で酸化処理を実施し、その後 Fig. 4 (b) に示す条件で浸炭処理を実施、浸炭性を評価した。浸炭は、バッチ型のメタノール滴注式ガス浸炭炉を用い、純鉄に対するCPが0.80%となる雰囲気で行った。また浸炭昇温時はN<sub>2</sub> 雰囲気で行った。浸炭昇温時の酸化を極力抑制した条件で浸炭を実施した。浸炭処理後の炭素濃度分布の測定には電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いた。Fig. 4 (a), (b) 各処理後の表面酸化層を走査型電子顕微鏡 (SEM) と EPMA で調査した。

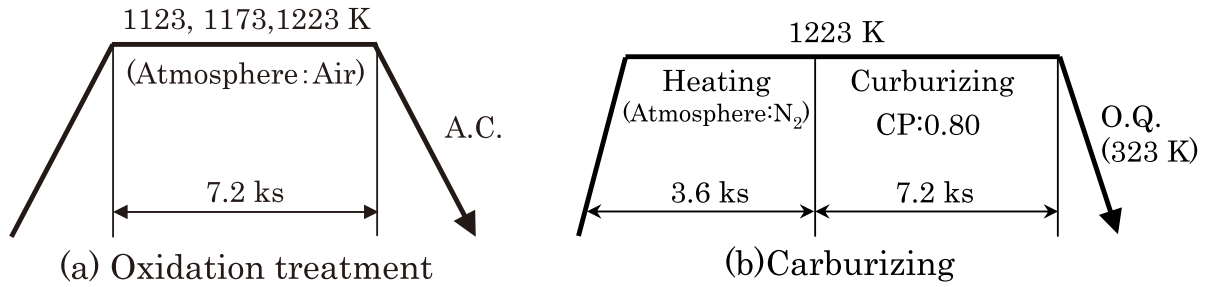


Fig. 4. Conditions of oxidation treatment and carburizing.

### 3. 実験結果

#### 3. 1 酸化増量試験結果

Fig. 5 に各酸化処理条件における酸化増量の測定結果を示す。いずれの供試材も酸化温度の上昇および酸化時間の増加に伴い酸化増量は高い傾向を示した。

一般に、酸化増量は時間の平方根に対して直線的に変化する、いわゆる放物線則に従うことが知られており、式 (1) のように表される<sup>6), 7)</sup>

$$\Delta w = \sqrt{kt} \dots\dots\dots (1)$$

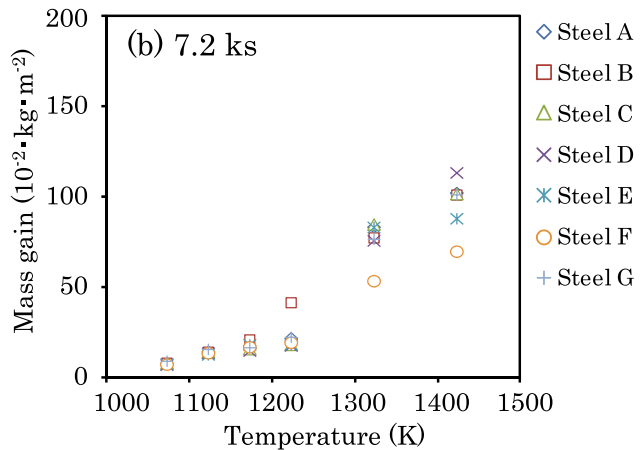
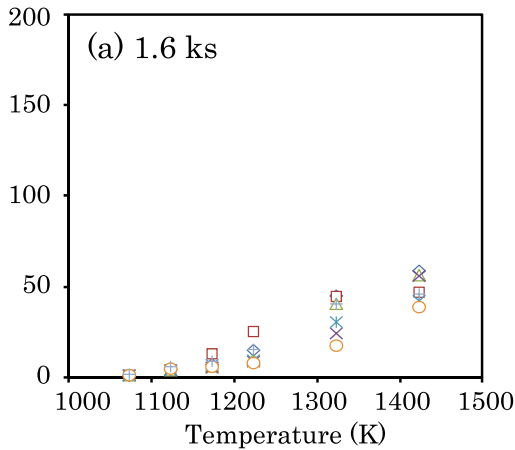


Fig. 5. Dependence of oxidation mass gain on conditions of oxidation treatment.

ここで  $\Delta w$  は単位面積当たりの重量増加 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $t$  は時間 (s),  $k$  は反応速度定数 ( $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) である。式 (1) を元に、各供試材の酸化増量に対する反応速度定数を求め、Arrhenius プロットを行った結果を Fig. 6 に示す。これより、本実験条件においては、いずれの供試材も概ね直線関係が得られており、熱活性化過程で反応が進行していることが分かる。また、いずれの供試材もほぼ同じ傾きであることから、本実験条件において、添加元素が酸化反応速度へ与える影響は小さいと考えられる。

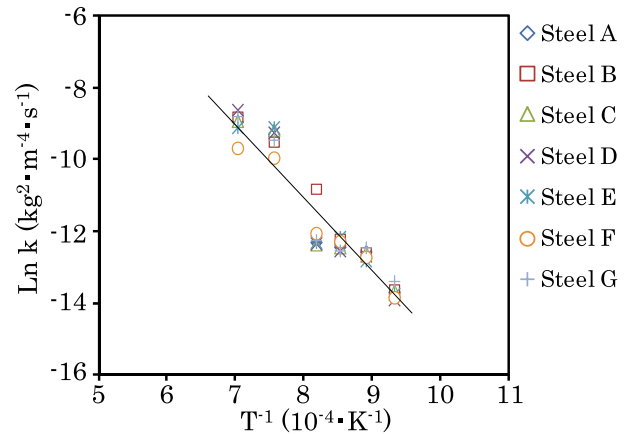


Fig. 6. Temperature dependence of the k value.

### 3. 2 浸炭性評価結果

Fig. 7に各供試材の炭素濃度分布を示す。図中の実線は各酸化処理後に浸炭した試料断面の炭素濃度分布であり、比較のため破線は酸化処理をしていない試料断面の炭素濃度分布を示す。いずれの成分においても、酸化処理温度の上昇とともに表面炭素濃度が低く、浸炭深さが浅くなる傾向が認められた。特に1223 K酸化処理材は、未酸化処理材よりも表面炭素濃度や浸炭深さが大きく低下しており、酸化処理時に生成した酸化層が浸炭を阻害したと推定される。

Steel B, C, Dは、Steel A (JIS SCr420)を基本成分

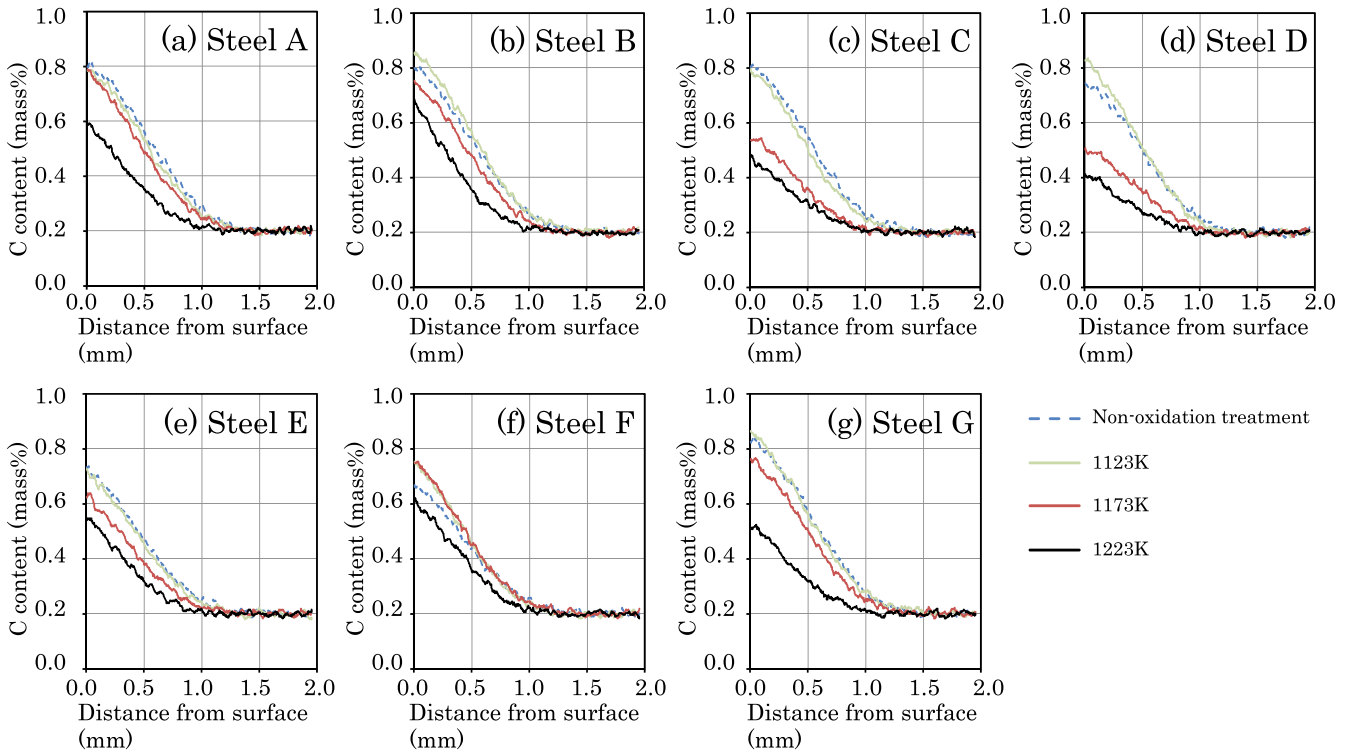


Fig. 7. Carbon concentration profiles for carburized specimens oxidatively-treated at 1123 K~1223 K.

としてCr含有量を変化させた鋼種である。これらの鋼種の1223 K酸化処理を施した試料の炭素濃度分布をFig. 8(a)に示す。これより、同一の酸化処理温度において、Cr含有量が高いほど表面炭素濃度が低く、浸炭深さが浅くなっており、顕著な浸炭阻害が認められる。一方、Si, Mn含有量を変化させたSteel E, F, GはFig. 8(b), (c)に示すように炭素濃度分布に顕著な差は認められなかった。Fig. 9に浸炭深さと供試材のCr含有量の関係を示す。ここで浸炭深さとは表層から0.35 mass%の炭素濃度までの距離とした。これより、酸化処理温度が高く、Cr含有量が高いほど顕著な浸炭阻害が生じていることが分かる。

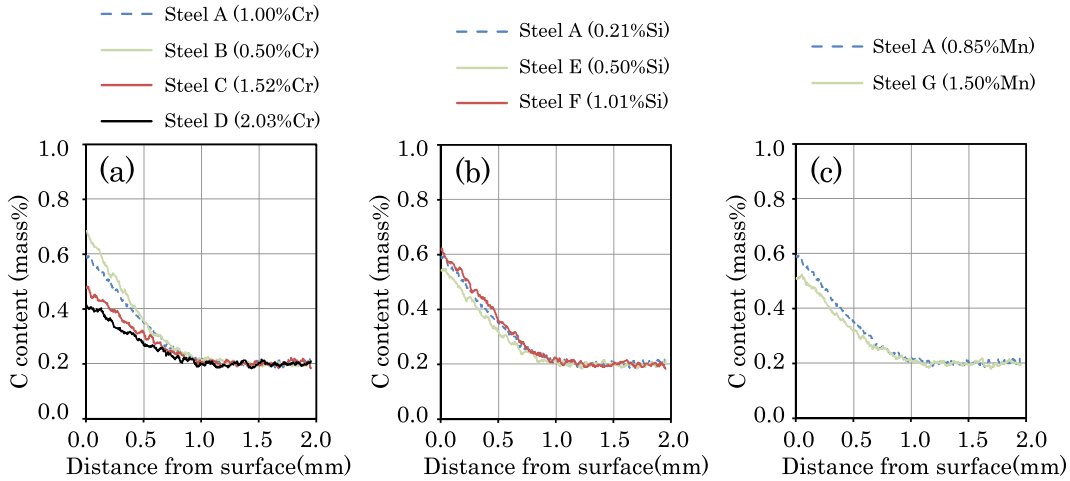


Fig. 8. Effects of alloying elements on carburizing performance in specimens oxidatively-treated at 1223 K.

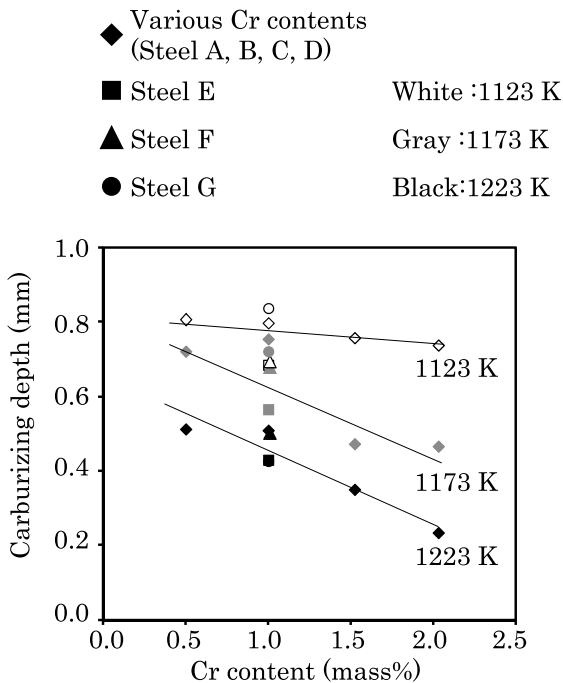


Fig. 9. Relationship between Cr content and carburizing depth.

### 3. 3 表面酸化層調査結果

3. 2より、酸化処理温度が高いほど、またCr含有量が高いほど顕著な浸炭阻害が生じることが分かった。そこで、浸炭阻害要因を調査するため、酸化処理温度とCr含有量が異なる供試材の酸化処理後および浸炭後の表面酸化層を調査した。Fig. 10にSteel Aの1123 K、1173 K、Steel Dの1173 K、1223 K酸化処理後の供試材の断面SEM観察結果およびEPMAによる元素マッピング結果を示す。なお、SEM観察像は2次電子像である。

SEM観察結果より、Steel Aの1123 K酸化処理後の酸化層はポーラスな組織であった。一方、Steel Aの1173 K、Steel Dの1173 K、1223 K酸化処理後の酸化層は、界面近傍に緻密に生成される傾向が認められた。EPMAによる元素マッピング結果より、酸化層はCrが濃化している領域(A)と濃化していない領域(B)に分けられ、母材との界面近傍にはCrを多く含む酸化層(以下、Crリッチ酸化層)が生成していることが分かった。また酸化処理温度が高く、供試材のCr含有量が高いほど高濃度のCrリッチ酸化層が生成していることを確認した。Fig. 11は、Fig. 10で観察した供試材の浸炭後の断面のSEM観察結果およびEPMAによる元素マッピング結果である。SEM観察結果より、浸炭焼入れ後においても、酸化層は剥離していないことが分かる。EPMAによる元素マッピング結果より、顕著な浸炭阻害の発生する条件である酸化処理温度が高く供試材のCr含有量が高いほど、表面を厚いCrリッチ酸化層が覆う傾向が認められた。浸炭前後の酸化層を比較すると、浸炭後に残存している酸化層は酸化処理後に界面近傍に認められたCrリッチ酸化層と推定される。

以上の結果より、浸炭阻害が発生した供試材の表面にはCrリッチ酸化層が存在し、その厚さが増すほど顕著な浸炭阻害が発生する傾向が認められた。また酸化処理温度が高く、供試材のCr含有量が高いほど母材との界面近傍に緻密なCrリッチ酸化層が生成し、酸化処理によって生成したCrリッチ酸化層は、本浸炭条件においては十分に還元されず、浸炭中も供試材の表面に存在することが分かった。



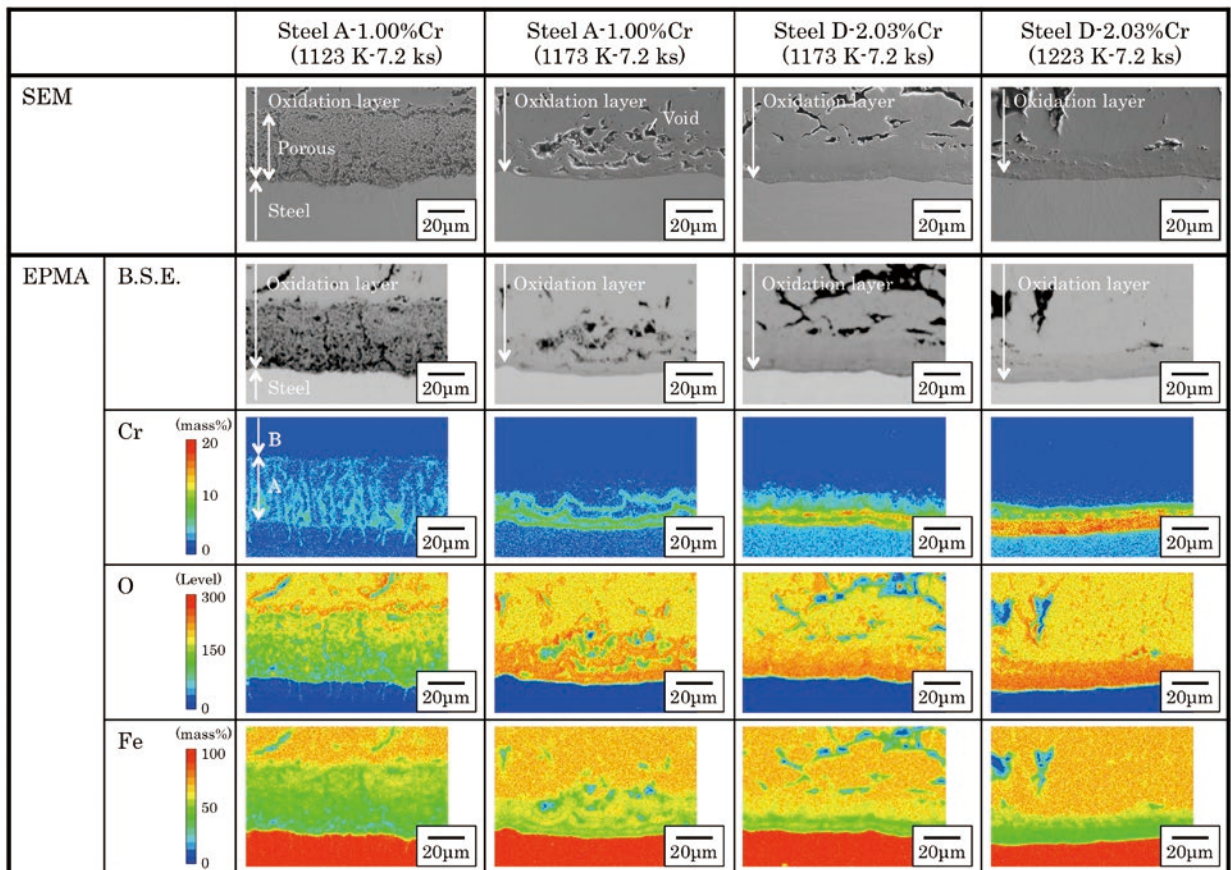


Fig. 10. SEM images of cross section and there EPMA mappings after oxidation treatment.

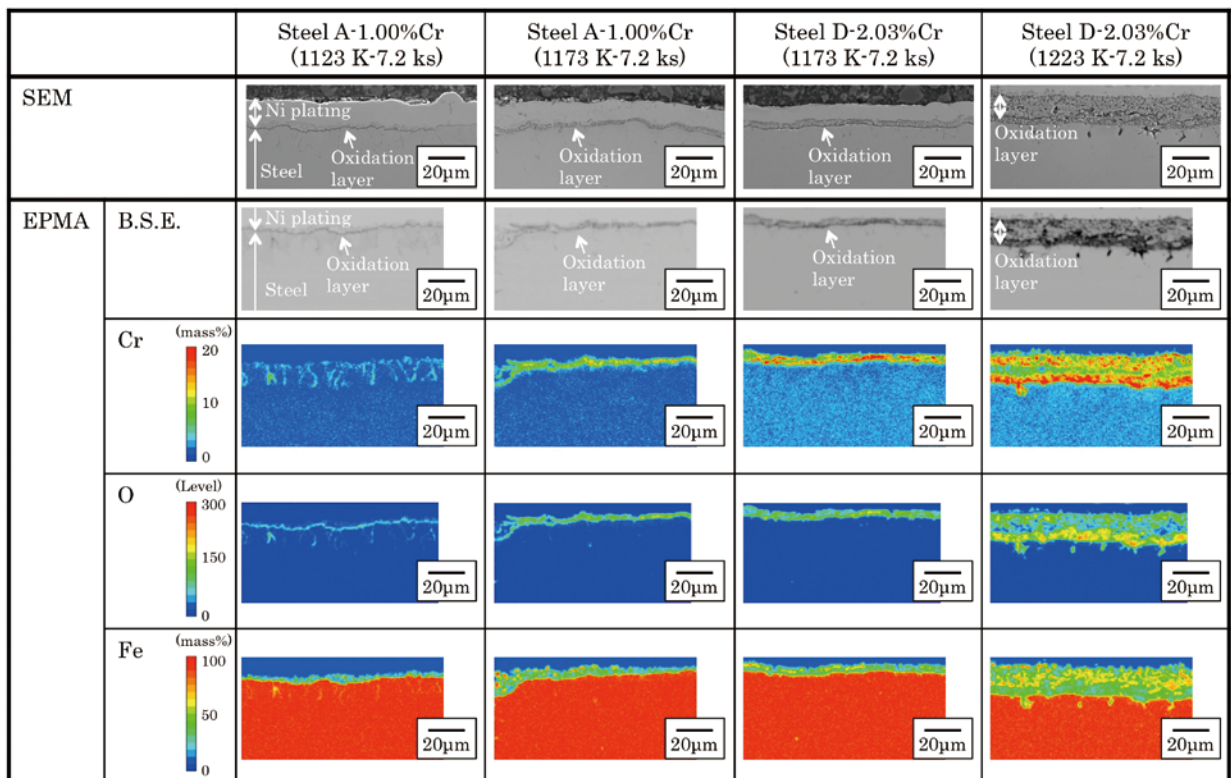


Fig. 11. SEM images of cross section and there EPMA mappings after carburizing.

## 4. 考 察

### 4. 1 ガス浸炭シミュレーション

3. 2 および 3. 3 より, 鋼の表面が厚い Cr リッチ酸化層に覆われている場合, 顕著な浸炭阻害が生じることが分かった. そこで, 浸炭雰囲気において表面に安定な酸化層が存在する場合, 雰囲気から鋼表面へ炭素が侵入する過程でどのような影響を与えるかを考察するため, 炭素濃度分布のシミュレーションを行った. 表面からの炭素侵入は界面に濃度境界層や異材種層などの阻害要因が存在する場合には侵入速度式 (2) で表されることが知られており<sup>8), 9)</sup>. また内部での炭素拡散は Fick の第 2 法則である式 (3) に従うことが知られているため<sup>1), 2)</sup>, シミュレーションはこれらを差分法を用いて解くことを行った.  $J$  は炭素侵入量,  $\beta$  は炭素移行係数,  $CP$  は雰囲気のカarbonポテンシャル,  $C_s$  は鋼表面の炭素濃度,  $C$  は炭素濃度を,  $D$  は拡散定数をそれぞれ表す.

$$J = -\beta(CP - C_s) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \dots\dots\dots (3)$$

炭化物の生成は考慮せず, 鋼に含まれる炭素は全て固溶しており, 式 (3) に従い拡散すると仮定し, 炭素の拡散定数  $D(C)$  は C. Wells<sup>10)</sup> らの測定値を温度と炭素濃度に依存する形で回帰した近似式 (4) を用いた.  $C$  は炭素濃度 (mass%),  $T$  は浸炭温度 (K) を表す.

$$D(C) = \exp \left[ -8.78 - 1.50C + \frac{546C^2 + 2316C - 19410}{T} \right] \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 12 に炭素濃度分布の実測値と計算値の一例を示す. これより, いずれの条件においても  $\beta$  を変化させることで実測値とほぼ同様の炭素濃度分布計算結果が得られており,  $\beta$  が小さいほど, 浸炭阻害の程度が大きいと理解できる.

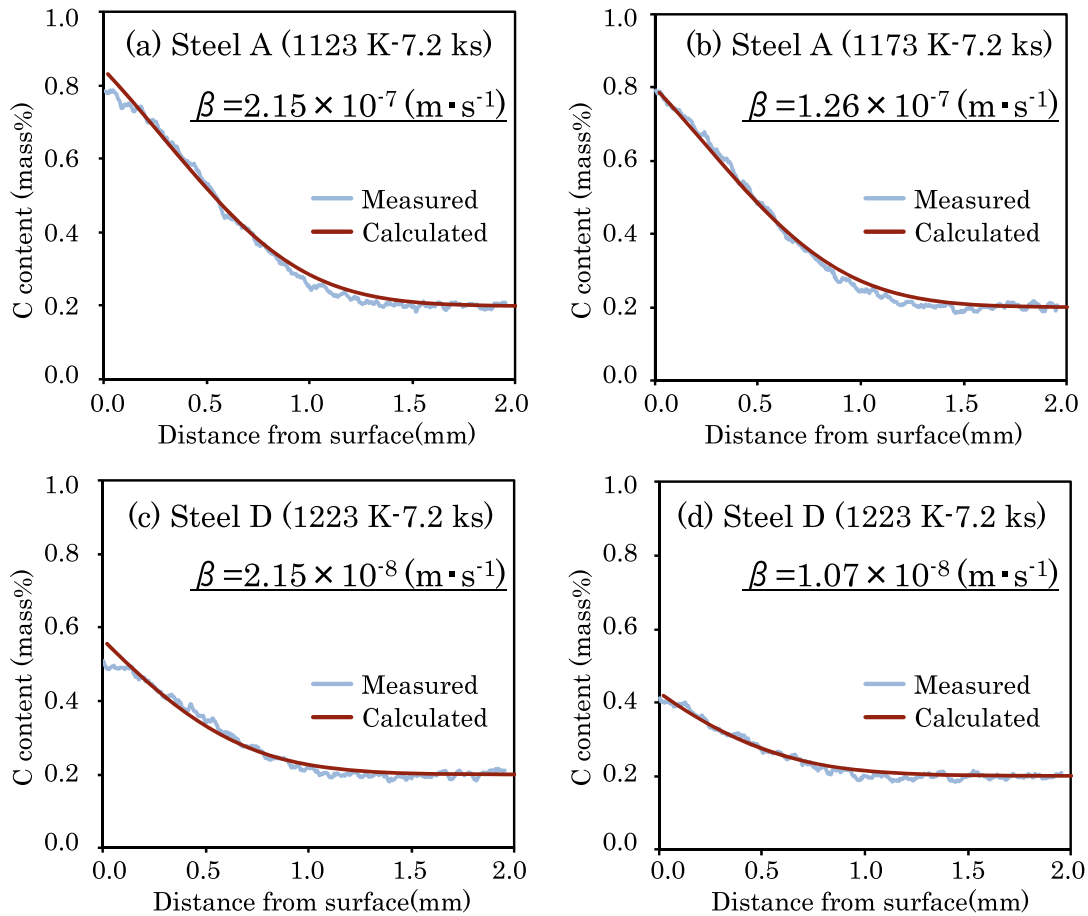


Fig. 12. Calculation results of carbon concentration profiles.

### 4. 2 雰囲気と鋼の表面反応に及ぼすCrリッチ酸化層の影響

Fig. 13 に計算より求めた炭素移行係数 ( $\beta$ ) と酸化層中の Cr 酸化物量との関係を示す。酸化層中に存在する Cr 酸化物量は、以下のように見積もった。Cr 酸化物量は供試材の Cr 含有量に比例すると仮定し、元素毎に酸化物の組成を FeO, SiO<sub>2</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と仮定し酸化物割合に換算した。この際、不純物レベルの元素に関しては除いて計算を行った。また、Fig. 6 に示す Arrhenius プロットより、各酸化温度と時間における酸化増量値を計算した。酸化増量値は供試材と反応した酸素量に等しいことから、Cr 酸化物の割合と酸化増量値から、酸化層中の Cr 酸化物量を計算した。これより、 $\beta$  は酸化層中の Cr 酸化物量の増加に伴い低下する傾向が認められた。式 (2) より、 $\beta$  の低下に従い炭素侵入量 ( $J$ ) が低下することから、表面炭素濃度が低下し、浸炭深さが浅くなり、浸炭阻害が発生すると考えられる。

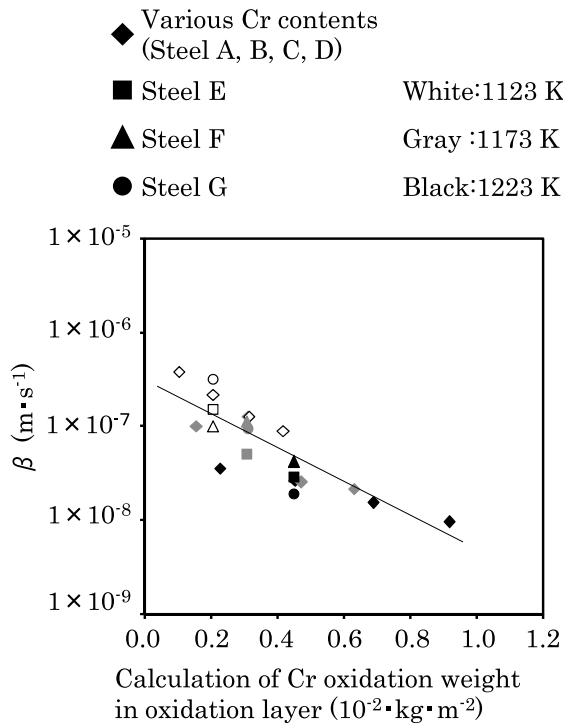


Fig. 13. Relationship between calculation of Cr oxidation weight in oxidation layer and mass transfer coefficient of carbon.

また、 $\beta$  が低下する原因は以下のように考えることができる。Fig. 14 に示すように鋼の表面に浸炭雰囲気

においても十分に安定な Cr リッチ酸化層が存在し、外面で雰囲気と内面で鋼材との局所平衡が成立している場合、酸化層内外面の炭素濃度はそれぞれ  $a_{CP}$ ,  $a_{Cs}$  で表される ( $a$  は鋼材中の炭素の活量係数を酸化層中の炭素の活量係数で除したもの)。酸化層中の炭素の濃度分布が直線であると仮定し、酸化層中の炭素の拡散係数を  $D_o$  とすれば、鋼材への炭素侵入量は式 (5) で表される。式 (5) と (2) を比較すると、 $\beta$  として式 (6) が得られる。酸化層は炭素の活量係数が非常に大きく拡散定数  $D_o$  も小さいと推定されることから、炭素移行係数を低下させる因子として働く。さらに、Cr 酸化物量の増加とともに Cr リッチ酸化層の厚さ  $d$  が増加し、 $\beta$  が小さくなったと考えられる。

$$J = -D_o \frac{\partial C}{\partial X} = -D_o \frac{(a_{CP} - a_{Cs})}{d} \dots\dots\dots (5)$$

$$\beta = \frac{aD_o}{d} \dots\dots\dots (6)$$

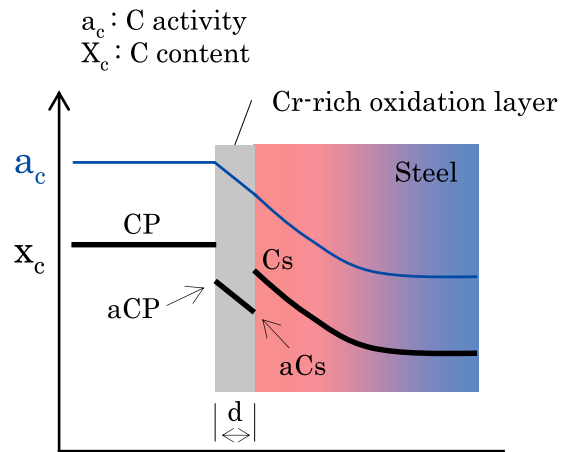


Fig. 14. Model of surface reaction during carburizing when Cr-rich oxidation layer is formed at surface.

また、一般的には Si や Ni も炭素侵入量を低下させやすい元素として知られている<sup>11)</sup>。本実験では、少なくとも Si は  $\beta$  に顕著な変化を与えていない。しかしながら Si は鋼中の炭素の活量係数を上昇させる元素であり、CP を低下させ<sup>12) ~ 14)</sup> 式 (2) において炭素侵入量を減少させる。この効果は本実験においても確認されており、Si を多く添加した鋼材を浸炭する際には雰囲気 CP を高めて浸炭するなどの対策が必要と考えられる。



## 5. 結 論

肌焼鋼のガス浸炭性に及ぼす酸化層の影響を調査した結果を以下に記す。

- (1) ガス浸炭時の炭素侵入が阻害される浸炭性の低下に対しては、鋼の表面に生成した酸化層だけでなく、母材との界面近傍に生成する Crリッチ酸化層の影響が大きい。
- (2) 炭素濃度分布は、表面に炭素の拡散が遅い層が存在すると仮定した計算結果とよく一致する。炭素移行係数は、生成した Cr酸化物量でよく整理できることから、Cr酸化物の生成量を減じることで、浸炭阻害は抑制できる。

### (文 献)

- 1) 内藤武志: 浸炭焼入れの実際, 日刊工業新聞社, 東京, (1979).
- 2) 石神逸男: 熱処理, 37(1997), 6, 319.
- 3) 小川三郎: 熱処理, 37(1997), 6, 336.
- 4) 江藤裕, 梅本実, 佐々木和也, 吉田匡克: 鉄と鋼, 99(2013), 1, 32.
- 5) 藤田工: 日本熱処理技術協会講演概要, 61(2005), 61.
- 6) 大塚伸夫, 大塚武彦: 熱処理 33(1993), 4, 251.
- 7) 新居和嘉: 防食技術, 26(1997), 389.
- 8) R. Collin, S. Gunnarson and D. Thulin: Journal of The iron and Steel institute, Oct.(1972), 777.
- 9) 内藤武志, 中広伊孝: 熱処理, 37(1997), 6, 329.
- 10) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. AIME, 88 (1950), 553.
- 11) 高田寿, 井上毅, 金子晃司, 十代田哲夫: 神戸製鋼技報, 32, 4, 66.
- 12) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott and J. Chipman: Met Trans., 3(1972), 1657.
- 13) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott and J. Chipman: Met Trans., 3(1972), 2865.
- 14) 森田敏之, 松村康志, 梅本実: 電気製鋼, 79(2008), 1, 15.