ガス浸炭鋼の表面異常層について*

市原 睦夫** 各 和 誠 市**

Mutsuo Ichihara and Seiichi Kakuwa : Study on the Abnormal Surface Structure in Gas-Carburized Steel. Study on surface defects which develop during gas-carburizing has been made by the use of an optical microscope, electron microscope and electron microprobe X-ray analyzer.

These surface defects resulting from gas carburizing and hot-bath quenching range generally from 10μ to 15μ in depth. The metallographical study shows that this defective layer consists of oxides precipitated in the grain boundary, and the surrounding troostitic layer structure. Carburizing always causes precipitates to develop, to some extent, in the grain boundary. However, the depth of the softer layer varies depending upon the cooling rate in the quenching process. When water quenching or cold-oil quenching is employed, there develops practically no softer layer, whereas in the case of quenching in the 150°C -oil or 250°C -salt bath a distinct softer layer appears.

The tests with the aid of the electron microprobe X-ray analyzer reveal abnormal increases, on the surface, of such alloy elements as Mn, Cr and Si, their amounts reaching over 30% in the precipitates in the immediate vicinity of the grain boundary, while decreasing in the neighboring areas. The scanning pictures of surfaces demonstrate that the grain boundary contains a large amount of oxygen, giving evidence of the grain-boundary precipitates to be oxides of Mn, Cr, Si, etc.

(Received October 4, 1965)

I. は し が き

浸炭焼入れした部品の最表面に軟点を生じる現象については多くの研究があり、その原因もいわゆる異常組織によ

る場合、残留オーステナイトによる場合などもあり、これらの現象は鋼種の選定、浸炭時のガスポテンシャルの調整などの技術によつて容易に解決されている。

しかし浸炭表面における粒界酸化層およびこれに付随する熱油焼入れ時に発生する表面ツルースタイト層の問題は完全に解決していない。

** 東洋工業株式会社 (Toyo Kogyo, Co., Ltd., Hiroshima)

* 昭和 40 年 4 月本会東京大会に発表

浸炭表面の非金属介在物の網状の析出は多くの部品において程度の差はあっても認められる。

しかしこの析出は、一般の顕微鏡検査の場合は認めにくい。これはその深さが非常に浅くわずかに $10\sim 20\mu$ 程度であるため、エッチングによつてわからなくなるためである。しかし歯車などにおいて変形をさけるため熱油焼入れを行なうと表面にツルースタイト状の組織をとまうため明りように認められてくる。この現象については固形浸炭においては 1943 年に Welchner および Roush⁽¹⁾ などによつて研究されている。そしてこれら析出物は Si, Al などの酸化物であり CO ガスの分解による O の浸入によるものと仮定した。Hultgren⁽²⁾ がこれを水素と炭化水素ふん囲気の酸素を含有しないふん囲気においては、この析出物は生じないことより酸化物であると推定した。その後鋼中の各種合金元素についての内部酸化の研究が行なわれ、この浸炭時に生じる析出物の内部酸化の一種であると考えられるようになった。Gunnarson⁽³⁾、樋山⁽⁴⁾などは内部酸化との観点より検討を行なっている。また Robinson⁽⁵⁾ などはこの現象の疲労強さへの影響の検討を行なっている。

しかしながら以上の研究より酸素を含まないふん囲気によつて浸炭すればこの現象は起らないことは明らかであっても現実に多量生産の点より現在のプロパン、ブタンガス変成の吸熱反応ガス以外を使用することは、コスト面などより考えても非常に困難である。それゆえ現実にはこの表面欠陥を有する部品が使用されている。この浸炭ふん囲気で発生する表面欠陥についての体系的な研究を行ない、その実体とガス組成、合金成分の関係をなどを明らかにし、実際使用への影響などについても明確化することを目的としてこの研究を行なった。

今回はその第一報として工業的ガス浸炭において発生している表面欠陥の実情の明確化と、冷却速度の影響、その析出物のエレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザーによる検討について報告する。

II. 試験片および実験方法

この試験には国内において広く用いられている浸炭鋼として SCM 21 を用いた。Table 1 にこの化学成分を示す。

浸炭焼入れはパッチ型オールケース炉を用いた。試片は $80\phi \times 15\text{ mm}$ の円板とした。浸炭条件は下記の条件を標準とした。キャリアガスはブタンを吸熱ガス変成炉によつて変成し露点約 1°C のキャリアガスとした。これに 1% のブタンをエンリッチして浸炭を行なった。キャリアガ

- (1) J. Welchner and R. Roush : Metal Progress, **43** (1943), 889.
- (2) A. Hultgren and E. Hagglund : Trans. ASM, **39** (1947), 820.
- (3) S. Gunnarson : Metal Treatment and Drop Forg J., (1963).
- (4) 樋山 : 自動車技術, **14**(1960), 484.
- (5) G. H. Robinson : Fatigue Durability of Carburized Steel ASM, Book, (1957).

スおよび炉内ガス成分の代表例を Table 2 に示す。

顕微鏡用試片は注意深く研削、たく磨仕上げ、バフ仕上

Table 1 Chemical composition of specimens used.

Specimen	Chemical composition (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SCM 21	0.13	0.28	0.78	0.019	0.02	0.115	1.01	0.20

Table 2 Chemical composition of gas atmosphere used.

	Chemical composition				
	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
Carrier gas	24.6	29.0	45.5	0.216	(30°F±2°) 0.36
Furnace gas	24.2	31.4	43.3	0.092	(5°F±1.5°) 0.18

げを行なつてナイトールエッチによつて処理した。電子顕微鏡試料はカーボン 2 段レプリカ法を用いた。

冷却速度の影響を調べるために、多賀谷式焼入試験器を用いて表面冷却曲線を調査した。ただし試片は試験用鋼材を用いた。これは鋼材は繰返し使用により表面状況が変動し易く冷却速度の絶対的測定には不適當であるが、今回のような比較には、実際の鋼材が有利であると考えた。この場合表面状況が均一になるよう十分注意した。

試片の作成は $40\phi \times 10\text{ mm}$ の鋼材に $1\text{ mm}\phi$ の孔をあけその中へ熱電対を埋込み、外側より削つてカップルが最表面に出るように仕上げた。加熱は電気炉にて 850°C まで加熱後静止冷却剤中に投入した。冷却剤は 30°C の水、 60°C の焼入油、 150°C のマルテンパーオイル、 200°C のソルトとした。最後に析出層および表面部の元素分布状況を知るため、顕微鏡試片を用いて ARL 島津エレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザーにより Mn, Cr, Si, Mo, O, C などの分布を調査した。

III. 実験結果

1. 表面異常層の金相学的検討

通常ガス浸炭後 150°C の熱油焼入れを行なった浸炭焼入れ試料について軽くエッチングを行なった場合の組織を Photo. 1(a) に示す。これによれば表面 $10\sim 15\mu$ の深さにわたつて非マルテンサイト層が生成している。これをさらに明らかにするためテーパセクション法によつて深さ方向を 3 倍に拡大したものが Photo. 1(b) である。これによると最表面は一樣な非マルテンサイト組織であり、それより結晶粒界にそつて非マルテンサイト組織が内部へ進行し、粒内はマルテンサイト組織となつている。光学顕微鏡では十分な解像力が得られないので、この組織を電子顕微鏡で調査した。

この結果を Photo. 2(a) に示す。これによれば非マルテ

ンサイト層は最表面は析出物の非常に多い組織となっており、その内部は、ツルースタイト状の層状組織となつてい

を行なつた。結果を **Fig.2** に示す。

これによれば 30°C の水焼入れの冷却速度が早いのは当

Photo.1 Micro structure of surface defects nital etch. ($\times 200 \times 2/3$)

(a) cross section, (b) Tapered section

る。また表面側より撮影を行なつたところ Photo.2(b) のように粒界に明りような析出物が認められる。これは浸炭層表面であるから一応炭化物と考えられるが、各種のエッチングによつても炭化物とは認めがたく、また後の熱処理を変更しても変化しないことから酸化物ではないと考えられる。

2. 冷却速度の影響について

このような表面析出物は冷却法によつて差異が生じることはないが、実際にわれわれが異常現象として見出すツルースタイト状組織は冷却法によつて異なり、一般の油 (60°C) 焼入れの場合はほとんど認められない。そのため冷却速度の早い場合には實際上影響は少ないと考えられる。そこで冷却速度の変つた場合に表面異常層がどのように変化するかを検討した。

Photo. 3 に各冷却速度の焼入部品の最表面付近の組織を示す。30°C 水冷的場合は表面まで完全なマルテンサイトと若干の残留オーステナイトであり、非マルテンサイト層は全く認められない。これに対し 60°C の油焼入れの場合は粒界に一部ツルースタイト状組織が認められる。しかしほとんどマルテンサイト組織であつて、実際上の問題は比較的少ないと考えられる。150°C 熱油焼入れの場合は約 10 μ のツルースタイト層が発生している。また 200°C ソルト焼入れの場合は逆にツルースタイトの発生が少なく大部分がマルテンサイト組織であつて、油焼入れの場合に類似している。250°C ソルト焼入れの場合は表面層に層状のフェライトの析出も認められ、もつとも不完全な組織となつている。これらの場合について表面部付近のかたさ測定の結果を **Fig.1** に示す。これよりも 250°C ソルト 150°C 熱油焼入れの場合に表面より 0.02 mm の深さの所で相当かたさが低下していることがわかる。この原因については最表面部の真の冷却速度を知る必要があるため、多賀谷式焼入試験器を用いて実験

Photo.2 Electron microscopic structure of surface defect nital etch. ($\times 2500 \times 2/3$)

(a) Cross section

(b) Precipitates in surface layer

Photo.3 Surface defects in carburized steel quenched into various quenching media nital etch. ($\times 200 \times 2/3$)

然としてついで 60°C 油、200°C ソルト、150°C 油の順となつている。これによつて 200°C ソルト焼入れが 150°C 油焼入れよりも異常層生成の少ないことを裏づけている。

Fig.2 より 500°C ~ 600°C 付近の冷却速さの差が表面ツルースタイト状組織の析出にもつとも大きく影響していることがわかる。

3. エレクトロンマイクロプローブ X線アナライザーによる検討

表面層付近の析出物の実体を明確にするためエレクトロンマイクロプローブ X線アナライザーを用いて、表面付近の各元素の分布状況および主要元素の微量定量分析を行なつた。元素の分布状況については Cr, Mn, Si, Mo, O, C について調査した。その結果を **Photo.4** に示す。これは試料表面付近の元素の分布であつて、表面には **Photo.2(b)**

でも明らかなように結晶粒界に析出がある。この析出付近の元素分布がもつとも問題である。これによつて Mn, Cr,

は酸化を起さないことが確認された。また炭素の集中がないことより析出物が炭化物でないことも確認された。

Fig. 1 Effect of quenching media on hardness distribution of carburized steel surface.

Fig. 2 Cooling curve of steel specimen surface in various quenching media.

Si, O が非常に多く集中している。とくに Photo. 4(e)に示されているように酸素が粒界に多量にあることより析出物が酸化物であることが確認された。これにより従来浸炭表面の析出物は高温での長時間の保持によつても固溶しないこと。また酸素を含まないふん囲気で浸炭を行なった場合この析出が発生しないなどの点より、酸化物であると推定されていた事実が、今回これら粒界析出物は MnO , Cr_2O_3 ,

Photo. 5 に試料の表面付近の断面について同様に元素の分布状況を調べた結果を示す。Mn, Cr は明らかに内部より表面に多く、とくに粒界に集中している。Si は表面に若干濃縮されているが、その程度は比較的少なくまた粒界にとくに多いという現象も認められない。Mo については内外部ともに差異は認められない。さらにこれら試料につ

Photo. 4 Electron beam scanning image of surface layer of the carburized specimen.

SiO_2 などの合金元素の酸化物の混合物であることが証明された。Mo, C については粒界における集中は全くなく Mo

いて最表面を粒界を横切るように線状に走査した場合の元素の変動を Fig. 3 に示す、この場合は Mn, Cr, Si, Mo の

4 元素とした。これによれば結晶粒界に Mn, Cr の異常に高いピークが存在し、その周辺が少し低く粒内も相当高い

Photo.5 Electron beam scanning image at cross section.

Fig.3 One example of CrKα, MnKα, SiKα and MoLα scanning curve at surface.

数値を示す。Si は粒界が少し高い数値を示すが、また粒内も若干高めとなっている。なお Mo は全く変化していない。

表面付近の断面について、とくに粒界と考えられる所について走査を行なった結果が Fig.4 である。これによれば最表面に非常に高い Mn, Cr のピークがあり、それが急減して谷となり再び次第に上昇し、内部の一定成分に達する。Si についてはピークは低いが同じ傾向が認められる。しかし Mo に対してはそのような表面に濃縮された傾向は全く認められない。このような傾向が明りように表われたので各部分について定量分析を行なった。

上記の 2 条件の場合について最もピークの高い所を A、ピークに隣接した谷底を B、さらに内部または結晶粒内の部分を C、として各 3 点を分析した結果を Table 3 に示す。この場合走査する電子線は 1 μ の径にしぼったものである。そのためその範囲内の量と周辺の影響を受けるため完全な定量分析ではない。

上記のように A の位置は Mn, Cr などが 30% に達し、その部分はほとんど Mn, Cr などの酸化物である。この点が

Fig.4 One example of Cr, Mn, Si, and Mo scanning curve at cross section.

Table 3 Alloying element % at surface.

Alloying % element		Mn	Cr	Si
Position	A	30 _{max}	32 _{max}	3.7
	B	0.21	0.29	0.11
	C	1.0	1.01	0.31
Cross section	A	30 _{max}	32 _{max}	2.4
	B	2.0	0.69	0.06
	C	3.1	1.37	0.26

ら、表面より浸入した酸素が親和力の大きい Mn, Cr などの元素と結合して酸化物となって析出し、そのため固溶 Cr, Mn 量が低下して硬化能が低下する。硬化能は固溶元素に依存するので、析出物は硬化能にほとんど全く効果がない。逆に変態を促進する核としての効果があるとの説もある⁽³⁾。また表面での固溶濃度が下ると中心との間に濃度勾配が生じ中心部より Mn, Cr などの拡散がおこる。拡散した Mn, Cr が表面で酸化し、A 点のような高い Mn, Cr のピークを作ったものと考えられる。その周辺は Cr, Mn 量が非常に低くなっていることからこの点が推定される。このように表面の固溶 Mn, Cr 量が減少しているため表面の硬化能が低下し熱油焼入れ時に表面欠陥としてツルースタイル組織が現われたものと考えられる。

IV. 考 察

以上の実験結果より今回の表面欠陥が Mn, Cr, Si などの元素の酸化によつて発生することが確認された。この酸化が内部酸化によるものであると考えられるので、鋼材においてガス浸炭中に内部酸化が起る可能性について検討する。

金属材料における内部酸化は銅合金においてもつともよく知られている。また鉄系の内部酸化については、比較的文献は少ないが、二、三の研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾がある。これらの研究

(6) H. Schenk, E. Schmidtman und H. Müller: Arch. Eisenhütt., **31**(1960), 121~128.

(7) K. Rohnenkamp und H. Engell: Arch. Eisenhütt., **35**(1964), 1011.

より内部酸化の発生する条件としてつぎの事項が上げられている。

(1) 素地金属中への酸素に対してある程度の溶解度を持たなければならない。

(2) 素地金属中への酸素の拡散速度は合金元素の拡散速度よりも大きくななければならない。

(3) 合金元素は素地金属よりも強い酸素親和力を持たなければならない。

(4) 金属素地の外部酸化は、内部酸化が起る層を破壊するほど早くてはいけない。

以上4つの条件が満足される場合に、内部酸化が起り得る。銅合金の場合は比較的容易に満されるため、広く知られた内部酸化が起っている。鉄系でも当然これら条件が満されれば発生する。

(1) の条件については種々な報告があり0.4~0.0007%である。このような溶解度の広い幅は用いられた鉄の純度の低いこと、実験技術の不備のためであつて、最近の研究によると高純度の鉄では、その溶解度は非常に低く0.001%以下とされている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。しかし少量の不純物や加熱処理条件の影響によつて、溶解度に影響があるとの文献⁽⁶⁾⁽⁸⁾もある。このような点から今回使用したような市販の鋼材の場合は当然含有不純物量も多くまた相当量の合金元素を含んでいるため、純鉄に比較すれば相当高い酸素固溶限をもつていと考えられる。鋼は低くはあるが酸素固溶限をもち酸素を固溶し得ることより(1)の条件は満足されると考えられる。

(2) の条件については鋼中の酸素の拡散についての正確なデータはないようである。

(3) の条件については鋼中の合金元素中 Mn, Cr, Si などの純金属の酸化物生成エネルギーについて検討すると900°Cについてはつぎのようになる。

$$\Delta F_0 900^\circ\text{C} = -132,500 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta F_0 900^\circ\text{C} = -143,000 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta F_0 900^\circ\text{C} = -91,700 \text{ cal/mol}$$

また Fe と O の親和力は

$$\Delta F_0 900^\circ\text{C} = -90,100 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta F_0 900^\circ\text{C} = -88,750 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta F_0 900^\circ\text{C} = -82,900 \text{ cal/mol}$$

であつて Cr, Mn, Si は Fe よりも酸素親和力が大きい Mo は Fe と大差ない。もちろん鋼中の固溶金属の酸化についてはその濃度、平衡恒数などを考慮しなければならないが、データがないので純金属の酸化のデータによつて検討を行なつた。

(8) A. U. Seybolt: J. Metals Trans., 6(1954), 641.

(9) J. A. Kitchner and O. M. Bockris: Acta Met., 1(1953), 93.

上記の事実より鋼中の Mn, Cr, Si は Fe よりも先に選択的に酸化する可能性は大きい。Fe-M 2 元系について Schenck⁽⁶⁾ などは Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al, Fe-Cr について酸素+水蒸気ふん囲気中における内部酸化について研究を行なっている。

(4) の条件についてはガス浸炭ふん囲気は鉄にとつては還元性、浸炭性であつて、外部酸化は当然発生しない。しかし Fe に対し還元性の Co/Co₂ 比も他の合金元素には異なつてくるはずであるし、また CO が分解時に発生する O のポテンシャルが高ければ十分内部酸化発生のための酸素供給源となり得る。

上記のように内部酸化発生のための条件は一応そろつていることと Mn, Cr, Si などが表面に酸化物として析出している事実よりガス浸炭時に発生する表面欠陥は、鋼材中の Mn, Cr, Si などの合金元素が選択的に酸化したため発生したものであることが確認された。熱油焼入時に発生する軟層については、有効合金成分の酸化による損失によつて表面焼入性が低下したため、トルースタイト状の層状組織が発生したものと考えられる。この場合 Mn, Cr などの合金元素は鋼材の表面で浸入してきた酸素と結合し、酸化物となるため、固溶体の濃度が減少し内部との間に固溶 Mn, Cr などの濃度勾配が生じ、その結果 Mn, Cr が拡散してこれが浸入する酸素と結合して粒界に酸化物として析出するため Table 3 に示したようなピークが発生すると考えられる。その周辺では固溶 Mn, Cr 量は非常に低いと推定される。そのため最表面に酸化物との混在組織となり、その内部に有効合金元素の損失による焼入性の低下のためのトルースタイトが発生する。

V. 結 論

ガス浸炭焼入れせる鋼表面に生じる異常層について検討した結果、今回の実験よりつぎの結果を得た。

(1) ガス浸炭過程で Mn, Cr, Si などの合金元素が内部酸化を生じ粒界に酸化物として析出する。従来酸化物ではないかと推定されていたものを今回エレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザーによつて確認できた。

(2) 表面の析出酸化物は Mn, Cr, Si の酸化物で、その量は Mn 30%, Cr 32%, Si 3.7% max に達する Mo のように鉄と酸素親和力の同等の元素では、このような現象は起らない。

(3) ガス浸炭時に多少とも内部酸化は発生しているが、熱油焼入れの場合に発生する軟層は、合金元素の内部酸化の結果生じたトルースタイト状組織である。

(4) 浸炭後の冷却速度を変更すれば、内部酸化による酸化物の析出は起るが表面のトルースタイトの出現は防止することができる。

以上のような結果を得たが、今後の問題点としてふん囲気の内部酸化におよぼす影響、浸炭ポテンシャルと酸素ポテンシャルの関係、また合金元素を変更した場合の影響などについて討検する必要がある。

最後にご指導をいただいた京都大学田村教授および会社の上司の方々、また本試料のエレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザーによる検定について援助をいただいた島津製作所に謝意を表します。