r に微量の α' と M_6C が混在した硬さの低い層である。

(3) この r は焼もどしに対して安定で、Cr 濃度の増加に伴い焼もどし抵抗を著しく高めた。

(4) 白層の厚さは焼入温度が上昇するにしたがい増加した。また試料の寸法、形状にも影響を受けたが、焼入温度での保持時間および真空度には無関係であった。

(5) 白層と内部基地との境界のやや内側に比較的大きな針状の α' と M_6C からなる硬さの高い領域が存在した。

終りに、本研究に有益な御助言を頂いた京都大学工学部田村今男教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) R.W.Reynoldson and K.C.Harris : Iron and Steel, Special Issue, (1970), 27.
- (2) H.F.Brennan : Metallurgia, **79**(1969), 193.
- (3) 中村勝郎 : 熱処理, **11**(1971), 263.
- (4) A.Mund : J.Iron Steel Inst., **200**(1962), 804.
- (5) 結城 晋, 梶川和男, 山口 旻 : 鉄と鋼, **51**(1965), 2071.
- (6) G.Ogiermann : Härtereitechn. Mitt., **20**(1965), 180.
- (7) R.L.Park et al. : J.Vac.Sci.Technol., **9**(1972), 1023.
- (8) T.H.Malim : Iron Age, **208**(1971), No.9, 57.
- (9) 石神逸男, 山中久彦 : 金属学会誌, **40**(1976), 69.
- (10) 網沢栄二, 山中久彦, 中村 衛 : 大阪府立工業奨励館報告, **55**(1971), 1.
- (11) 石神逸男, 中村 衛, 山中久彦 : 大阪府立工業奨励館報告, **56**(1972), 50.
- (12) 石神逸男, 中村 衛, 山中久彦 : 大阪府立工業奨励館報告, **57**(1972), 24.
- (13) 河上益夫, 小川喜代一 : 金属学会誌, **13**(1949), No.7, 36.
- (14) D.J.Blickwede and M.Cohen : J. Metals, **1**(1949), 578.
- (15) K.Bungardt und R.Oppenheim : Stahl Eisen, **76**(1956), 689.
- (16) カリティ著, 松村源太郎訳 : X線回折要論, アグネ, (1969), 273.
- (17) J.P.Gill et al. : Tool Steels, ASM, (1946), 499~501.
- (18) K.V.Savitskiy, Yu.I.Kogan and M.P.Kudrina : Phys.Met.Metallogr., **17**(1964), No.4, 59.
- (19) 市原睦夫, 各和誠市 : 金属学会誌, **30**(1966), 307.
- (20) K.V.Savitskiy and Yu.I.Kogan : Phys.Met.Metallogr., **15**(1963), No.5, 21.
- (21) M.Cohen : Trans.ASM, **41**(1949), 35.
- (22) E.Haberling, A.Rose and H.H.Weigand : Stahl und Eisen, **93**(1973), 645.
- (23) 武井 武 : 金属の研究, **9**(1932), 97~124, 142~172.
- (24) J.P.Gill et al. : Tool Steels, ASM, (1946), 240 and 414.
- (25) 村上武次郎, 八田篤敬 : 鉄と鋼, **21**(1935), 993.
- (26) 上野 学, 中野 泰 : 鉄と鋼, **43**(1957), 39.
- (27) 新持喜一郎, 清永欣吾, 奥野利夫 : 鉄と鋼, **50**(1964), 680.

鋼の真空油焼入れ途中における浸炭現象について*

石 神 逸 男** 山 中 久 彦**

Itsuo Ishigami and Kyuhiko Yamanaka : On the Carburization on Vacuum Oil-Quenching of Steels. In order to analyze the mechanism of the carburization that is the direct cause for the formation of the white layer produced on the high speed steel tempered after being vacuum oil-quenched, the relations between heat-treatment conditions and case depths were investigated and the decomposed gas produced from the quenching oil was analyzed using pure iron and S15C as quenching specimens. It was clarified that the specimen was carburized in the oil on quenching, and that the occurrence of the carburizing on vacuum oil-quenching required the following conditions :

- (1) Specimens are heated in vacuum to clean prior to quenching.
- (2) Quenching temperature is sufficiently high to form a vapor film in quenchant after specimens are quenched in it.
- (3) Quenchants decompose to produce the carburizing gas as a result of heating.
- (4) The carbon content in austenite is under the solubility limit on quenching.

The present results give reasonable explanations for the facts that the white layer is formed only on the vacuum oil-quenched high speed steel and that the thickness of the white layer increases as the quenching temperature is raised and is affected by the size and form of specimens although it is independent of holding time at the austenitizing temperature. When the formation of the white layer is not desirable, oil-quenching of the specimens after gas-cooling to a certain temperature is one of the methods for suppressing its formation.

(Received May 20, 1975)

** 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

* 1974 年 11 月 金属学会東大阪大会に発表

I. 緒 言

真空油焼入れした後、焼もどした高速度鋼の断面を研磨および腐食を行ない、光学顕微鏡で観察するとその表面に白層が認められる。前報⁽¹⁾で SKH-9 に生成した白層について調べ、多量の残留オーステナイトと微量のマartenサイトおよび M_6C 型炭化物との混合層であること、また白層の生成が浸炭に基因することを明らかにした。その後の実験によると、条件によっては白層生成の際、浸炭に伴う表層の溶融点の低下による肌荒れ、あるいは煤の付着による汚染などの光輝性に著しく悪影響を及ぼす現象が認められた。この白層に関する研究は現在まで全く行なわれておらず、わずかに Malim⁽²⁾ がその生成を認めたとの報告をしているにすぎない。白層は高速度鋼の表面に生成するため、耐摩耗性や疲労強度の面から工具の耐久性を大きく左右することが予想される。白層が工具の性能に及ぼす影響を明らかにする前に、まず白層の生成原因である浸炭の機構を解明することが重要である。

本実験では真空油焼入れに付随して起こる浸炭の機構に関する基礎的なデータを得ることを目的として、まず純鉄を真空油焼入れしたときの熱処理条件と浸炭深さの相互関係を検討し、浸炭が行なわれた熱処理過程を明らかにした。次に浸炭雰囲気分析を行ない浸炭反応の機構を考察した。

II. 実験方法

高速度鋼は、それ自身が多量の炭素を含有するため浸炭層と母材との境界の識別は極めて困難である。また浸炭機構を解明する際、他の合金元素による影響が重複した場合、その現象がいたずらに複雑化する恐れがある。以上のことを考慮して、試料には C : 0.007, Si : 0.00, Mn : 0.17, S : 0.009, P : 0.008 wt% の純鉄を使用した。したがって浸炭層は腐食により容易に観察でき、その厚さの測定は光学顕微鏡を用いて行なった。なお高速度鋼の浸炭については、本実験の結果に合金元素の存在に基づく物理的、化学的諸特性の変化を考慮することによって考察が可能である。

試料の形状は通常 $17 \times 25 \times 1.75$ mm の板状とし、目的に応じて形状および寸法を変えた。その際、種々の実験結果から焼入冷却途中に浸炭したことが予測されたため、試料側面での冷却の影響を浸炭層測定面に及ぼさない寸法条件として、Carslaw ら⁽³⁾ の計算結果を参考にして試料の長さ寸法を少なくとも厚さの 3 倍以上とした。さらに試料表面の仕上状況は冷却特性に著しく影響するため⁽⁴⁾、測定面はすべてバフ研磨を行なった。

焼入れには Fig. 1 に示すような堅型の外熱式真空焼入炉を用いた。あらかじめ炉全体を窒素で置換しておき、中間弁を閉じ加熱室のみ約 10^{-3} Torr まで排気した。次に、昇温および加熱保持した後、窒素で任意の圧力に増圧し

Fig. 1 Schematic representation of the vacuum oil-quenching apparatus.

ヒューズを溶断して焼入れした。その場合、試料は支持金具に固定されており、油中浸漬後も試料の長さ方向ではほぼ垂直の状態で冷却される。冷却剤には、主に Table 1 に示すような市販の真空熱処理用焼入油で比較的高い A 油と低い B 油を使用した。さらに目的に応じて炭素を含む有機系の光輝マルテンパー油、酢酸、ジオクチルフタレイト (DOP)、菜種油および炭素を全く含まない食塩、塩化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機系の水溶液とを冷却剤に用いた。油量は試料の熱容量を考慮して 500 ml とした。油温は、室温付近のわずかな温度変化ではその冷却特性はそれ程変化しないので、とくに制御はしなかった。

浸炭雰囲気分析はガスクロマトグラフィーで行なった。Fig. 2 に示す装置により焼入油から発生する熱分解ガスを採取したが、分析に供するのに十分なガス量が得られるように焼入試料には質量の大きい 12.2×50 mm の S15C を用いた。あらかじめガスバッグの中を完全に排気しておき、焼入れ中に発生する分解ガスを捕集した。な

Table 1 Properties of quenchants.

Quenchant		A	B
Flash point (°C)		230	162
Viscosity (Centistokes, sec)	50°C	30.29	10.57
	100°F	51.63	16.24
	210°F	7.01	3.40
Residual carbon (%)		0.18	0.06
Characteristic temp.* (°C)		560	594
800°C to 400°C* (sec)		4.7	4.8
H-value* (cm ⁻¹)		0.103	0.157

* measured using silver specimen

Fig.2 Schematic representation of the gas sampler.

お、この装置では加熱室の雰囲気ガスが混入することはない、また油槽が垂直方向より傾斜しているため上浮する分解ガスのほぼすべてがガスバッグの中へ導入される。この分解ガスの発生量を測定した後、100 ml 目盛付カラムに充填するが、発生量が100 ml に満たない場合は窒素を加えて100 ml とした。この混合ガスの0.2 ml を分析に供した。

III. 実験結果および考察

1. 熱処理条件と浸炭深さの関係

焼入れした純鉄の切断面を観察すると、浸炭層の厚さは切断面の中央部では均一であるが、側面に近づくにしたがい薄くなる。そこで浸炭深さとしては均一な部分で測定した平均値を用いることにした。Fig.3に焼入温度と浸炭深さの関係を示す。A油では1090°C以上、B油では1060°C以上で浸炭層が得られ、その厚さはA油、B油とも焼入温度の上昇に伴い増加した。しかし同じ焼入温度で得られる浸炭深さはA油とB油では異なることから、浸炭深さに冷却剤が関係することは明らかである。さらにPhoto.1に示すように1250°CからB油に焼入れした場合、表面に厚さ約9 μ の共晶組織の層が生じたことから、浸炭雰囲気のカーボンポテンシャルは極めて高いことが予想される。なお焼入温度での保持時間は試料が十分な均熱状態にあれば浸炭深さには無関係であった。Fig.4は純鉄試料の厚さと

Fig.3 Relation between quenching temperature and case depth. Pure iron was quenched in oil A and B. Holding time, 15 min; pressure, 10^{-3} Torr.

Photo.1 Cross sectional microstructure of pure iron quenched in oil B from 1250°C x 15 min, 10^{-3} Torr.

Fig.4 Relation between thickness or V/S of pure iron and case depth. Pure iron was quenched in oil A after being austenitized for 15 to 30 min at 1200°C in a vacuum of 10^{-3} Torr.

浸炭深さの関係を示した。均熱化のため試料厚さに応じて10~30 min 加熱保持した。試料厚さの増加に伴い浸炭深さを増した。さらに円柱、円筒を焼入れし、Fig.4で試料厚さの代わり体積/表面積(以下 V/S で表わす)を横軸にとり、得られた値をプロットすると同一曲線上に載った。また V/S を一定とし、質量を変える意味で厚さ1.75 mmの試料の長さ、幅を変えて焼入れしたが浸炭層の厚さはほとんど同じであった。Fig.5は種々の冷却剤に焼入れした場合の浸炭深さを示す。炭素を含む有機系の冷却剤でのみ浸炭層を生じ、その厚さは冷却剤によってすべて異なった。なお、その浸炭深さと冷却剤の引火点、粘度などの諸性質との間に明瞭な関係は見出せなかった。以上の結果は大気圧下での焼入れによるものであるが、実際の真空焼入れは減圧下で行なわれることが多い。このような観点から、焼入れ時の圧力と浸炭深さの関係を調べたところ Fig.6に

Fig. 5 Case depths of pure iron quenched in various quenchants.

* quenching oil for vacuum heat treatment.

Fig. 6 Relation between pressure on quenching and case depth. Pure iron was quenched in oil A from 1200°C×15 min, 10⁻³ Torr.

示す結果を得た。大気圧より減圧するにしたがい若干深さを増した後、急速に減少した。

以上の結果に基づき浸炭が起こった熱処理過程について考察する。まず、浸炭が行なわれるためには試料が高温にあることと浸炭性雰囲気存在とを必要とする。この条件が満たされるのは(1)昇温および加熱保持、(2)焼入冷却の過程であるが、(1)の過程は加熱保持時間の延長に伴う浸炭深さの変化が認められないことから可能性は極めて薄い。一方、(2)の焼入冷却の過程で浸炭したとすれば、すべての結果を合理的に説明できる。鋼材の焼入冷却過程については、すでに多賀谷ら⁽⁵⁾により詳細に報告されている。それによると焼入温度が高く、焼入鋼材の質量が増す程、冷却時間は延長するが、鋼材が均熱状態にあれば加熱保持時間には関係しない。このような熱処理条件の変化に対応する冷却時間の変化と今回得られた浸炭深さの変化は傾向が全く一致する。また炭素を含む有機系の冷却剤を用いた場合にのみ浸炭層が生成し、その厚さが冷却剤の種類によって異なる事実も容易に理解できる。さらに Fig. 4 の結果は、材質および V/S が等しい鋼材はその寸法、形状にかかわらず同じ冷却曲線を示す事実⁽⁶⁾⁽⁷⁾とよく対応す

る。ただし、V/S が等しい場合に同じ冷却曲線を示すことは、鋼材の中心部では成立しても表面部では必ずしも良好な結果は得られていない。その原因として、冷却曲線の多くは熱電対を鋼材に溶接して測定されるため表面では不正確になり易いことが考えられる。しかし本実験では真の表面の冷却過程を浸炭層に置き換えて測定していることになり、誤差の入る可能性は少ない。なお V/S の等しい鋼材を同一時間浸炭して得られる層の厚さは、長時間の浸炭の場合は鋼材の形状によって異なるが、本実験のような瞬間的な浸炭の場合は形状にかかわらず一致することが過去のデータ⁽⁸⁾から予測できる。ただし焼入れ時の圧力が減少すると冷却時間は延長する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。したがって減圧下では浸炭時間の延長、すなわち浸炭深さの増加が予想されるのに反して、Fig. 6 では減少している。この点については後で考察する。

以上のことから、真空油焼入れで認められる浸炭現象は焼入浸漬後の冷却途中で起こったものと推察される。

2. 熱処理条件と熱分解ガス発生量の関係

Fig. 7 は焼入冷却途中に発生したガスの分析結果である。これらのガスによって浸炭が行なわれたことは明瞭である。ガスの成分から判断して焼入油の熱分解により生成したことは明らかであるので以下では熱分解ガスと呼ぶことにする。本項では熱処理条件と熱分解ガス発生量の関係を検討し、浸炭が冷却中の蒸気膜段階、沸騰段階、対流段階のうちのどの段階で行なわれたかを考察する。

Fig. 8 は S15C を焼入れた場合の焼入温度と熱分解ガス発生量およびその際生成した浸炭層の厚さとの関係を

Fig. 7 Gas chromatogram for the decomposed gas produced from oil A. S15C was quenched from 1200°C×15 min, 10⁻³ Torr. Inlet volume, 0.2 ml (decomposed gas : N₂ = 78 : 22).

Fig. 8 Effect of quenching temperature on yield of the decomposed gas and on case depth. S15C was quenched in oil A. Holding time, 15 min; pressure, 10^{-3} Torr.

Fig. 10 Relation between yield of the decomposed gas and pressure on quenching. S15C was quenched in oil A from $1200^{\circ}\text{C} \times 15$ min, 10^{-3} Torr. O, measured

示す。焼入れ温度の上昇に伴い発生量は急激に増加した。銀試片による測定ではA油の特性温度は 560°C であるので、鋼の場合の特性温度は 700°C 前後と推定される⁽¹¹⁾。したがって熱分解ガスは蒸気膜段階の現われる温度からの焼入れに限って発生したことになる。また浸炭層は少なくとも分解ガスが発生した場合にのみ生成した。Fig. 9は焼入れ試料のV/Sと分解ガス量の関係を示す。試料径を一定とした場合、試料長さとの発生量には比例関係が予想されるから、単位長さあたりの発生量で表示した。ところで $(V/S)^n$, n :寸法因子をパラメーターとすると試料寸法に無関係な冷却母曲線が得られる⁽⁷⁾。いま冷却も熱分解も同じ熱の収支に基づくので、V/Sを対数軸にとり発生量をプロットすると直線関係を得た。Fig. 10は焼入れ時の圧力とガス発生量の関係を示す。ガス発生量は減圧するにしたがい減少した。この結果を説明するため、焼入れ時の圧力と分解ガス量の関係を数式的に解析してみる。

大気圧下において温度 $T(^{\circ}\text{K})$ 、滞留時間 $dt(\text{sec})$ での熱分解ガス生成量 $X_{Ta}(\text{mol})$ は

Fig. 9 Relation between yield of the decomposed gas and V/S of S15C quenched in oil A. Quenching temperature, 1200°C ; holding time, 15 min; pressure, 10^{-3} Torr.

$$X_{Ta} = \left(\sum_{i=1}^n k_{ia} \cdot m_{ia} \cdot v_a \right) dt \quad (1)$$

で与えられる。ここで k_i , m_i は成分 i の温度 T における分解速度定数(sec^{-1})、濃度(mol/ml)であり、 v は蒸気膜の体積(ml)、 n は蒸気膜内に存在するガス成分の数を示す。添字 a は大気圧下における量を表わす。

Fig. 8から熱分解は蒸気膜段階で起こったことが予測されるので、蒸気膜段階の開始および終了温度をそれぞれ T_{sa} , T_{fa} とし、温度 T での冷却速度定数を $K_{Ta}(^{\circ}\text{K/sec})$ とすると

$$K_{Ta} = dT/dt \quad (2)$$

であるから、(1)と(2)より熱分解ガス総発生量 $X'_a(\text{mol})$ は

$$X'_a = \int_{T_{sa}}^{T_{fa}} \left(\sum_{i=1}^n k_{ia} \cdot m_{ia} \cdot v_a / K_{Ta} \right) dt \quad (3)$$

となる。同様にして圧力 $p(\text{Torr})$ での総発生量 $X'_p(\text{mol})$ は

$$X'_p = \int_{T_{sp}}^{T_{fp}} \left(\sum_{i=1}^n k_{ip} \cdot m_{ip} \cdot v_p / K_{Tp} \right) dt \quad (4)$$

と表わされる。

いま同一重力場では減圧しても蒸気膜はある厚さ以上に発達し得ないことと冷却曲線が圧力によって変化しないことを仮定する。また本実験の圧力範囲で分解速度は圧力に関係しないことが予測される⁽¹²⁾ので

$$k_{ia} = k_{ip}, v_a = v_p, K_{Ta} = K_{Tp}, T_{sa} = T_{sp}, T_{fa} = T_{fp} \quad (5)$$

が成立する。さらに濃度 m_i は圧力に比例し

$$m_{ia} = (p/760) \cdot m_{ip} \quad (6)$$

の関係が成り立つ。(3),(4),(5)および(6)から

$$X'_p = (p/760) \cdot X'_a \quad (7)$$

が導かれる。

モル数と容積は同圧下では比例し、測定された発生量はすべて大気圧下で得られた値であるから、大気圧および圧力 p での熱分解ガス発生量 V_a と $V_p(\text{ml})$ の間には

$$V_p = (p/760) \cdot V_a \quad (8)$$

の関係式が成立する。

式(8)に実測値 $V_a=78$ ml を代入し計算すると Fig.10 の実線のようになり、実測値とよく一致した。

なお式(3)および(4)において成分の数 i はいずれも n で等しいとしたが、このことはガス分析により確認した。ただし冷却曲線は圧力によって影響を受けるため⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, K_T , T_s , T_f は圧力によって変化するはずである。しかし、この場合は式(6)で示すように m_i の方が大きく影響されるものと思われる。ところで、減圧すると蒸気膜の存続時間は延長し、その結果浸炭層は厚く生成することが予想される。反面、浸炭雰囲気中の濃度減少のため浸炭ガスの試料表面への移動速度および吸着量は低下するはずである。これらの作用が重複する結果、Fig.6 に示すように減圧下のある圧力で最大の浸炭深さとなるのであろう。

3. 熱分解ガスの分析

すでに熱分解ガスの分析結果の一例を Fig.7 に示した。 H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 および CO が認められた。 O_2 は熱分解によるものか、分析時に混入したものかの区別は困難であるが、量的に 1% 以下と少ないため考察にあたっては一応除外した。 N_2 は混合に用いた N_2 と思われる。都市ガスを基準にすると H_2 : 25~25%†, CH_4 : 25~30%, 残り C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , CO からなる組成をもつ。熱処理条件にかかわらず同じ冷却剤から発生した熱分解ガスは同種、同数のガス成分を有した。

Fig.11 に焼入温度と分解ガスの各成分の量および濃度との関係を示す。ガス成分の量および濃度は 1200°C から焼入れした場合を基準とした比で示した。なお H_2 についてはキャリアガスに He を用いたため感度が低下し、かつセル極性の反転現象⁽¹³⁾も存在することから定量的な精度は低い。それゆえ H_2 は分析の対象外とした。いずれのガス成分の量も焼入温度の上昇に伴い増加し、その傾向は分解ガス発生量との関係(Fig.8)と全く一致した。またこのような傾向の一致は焼入温度のみでなく保持時間、 V/S および焼入れ時の圧力を変えた場合でも成立した。

一方濃度は異なる焼入温度で得られた同種成分間の比で示した。 C_3H_8 以外は焼入温度に関係なく大略 1 に近い。このことは他の熱処理条件を変えた場合も同様であった。したがって焼入温度あるいは V/S が異なっても、油冷却途中での同温度で試料は同程度のカーボンポテンシャルの雰囲気中に接触していると予想される。熱処理条件と無関係に類似した組成のガスが発生することから、本実験の温度範囲で分解速度は極めて大きく、瞬間的に擬平衡に達したものと推察される。高温分解では短い滞留時間で擬平衡に達することは種々の実験結果⁽¹⁴⁾からも明らかである。例えば、焼入油のベースは重質潤滑油であるので、Nelson⁽¹²⁾ の重質潤滑油の減圧分解の実験結果から分解速度を推算すると、1040°C では 3.5×10^{-4} sec で焼入油の 99% が分解

† H_2 の組成を検討する場合に限って、キャリアガスには Ar を使用した。

Fig.11 Relation between quenching temperature and yield or concentration of CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , and C_3H_8 produced from oil A. S15 C was quenched from 1200°C × 15 min, 10^{-3} Torr.

することになる。種々の誤差を考慮しても瞬間的な分解反応であることには間違いない。換言すれば、蒸気膜形成と浸炭雰囲気中の生成はほぼ同時に行なわれることになる。

Fig.12 は DOP 油から発生した分解ガスの分析結果である。A 油の場合と同種、同数の成分が認められたが、 CO が

Fig.12 Gas chromatogram for the decomposed gas produced from DOP oil. S15 C was quenched from 1200°C × 15 min, 10^{-3} Torr. Inlet volume, 0.2 ml (decomposed gas: $N_2 = 64 : 36$).

多量に発生している。DOP 油の分子式は $C_8H_4(COOC_8H_{17})_2$ であることから当然予想される結果である。植物油の菜種油からも多量の CO が発生した。なお今回充填剤として用いたモレキュラシーブ、活性アルミナでは CO_2 の検出は不可能である。

4. 真空油焼入れと従来の油焼入れとの比較

真空油焼入れに伴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なわれたとすれば、塩浴炉、ガス雰囲気炉を用いて油焼入れした場合にも浸炭の可能性が存在する。しかし実際には塩浴炉、雰囲気炉を用いた油焼入れでは浸炭しない。さらに真空油焼入れでも、高速度鋼以外の鋼種では、それらの鋼種に適正な焼入条件では浸炭は認められなかった。これらの点について検討する。

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と熱分解ガスとの浸炭反応も阻止することが予想される。さらに塩浴炉やガス雰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害することが考えられる。Photo. 2 (a) に示すように真空焼入れでは浸炭層を生じたが、(b) の 1200°C に真空加熱した後、炉内圧を空気で 380 Torr とし 15 min 酸化させ焼入れした場合、酸化膜の密着した部分では浸炭していない。ただし酸化膜が剥離した箇所では浸炭層が認められた。さらに (c) の精製した N_2 ガス中で加熱、焼入れした試料には真空油焼入れと全く同じ厚さの浸炭層が生成した。以上のことから試料表面の清浄加熱も冷却途中での浸炭反応の生起には不可欠な条件である。

ところで高速度鋼では炭化物を固溶させるため一般に 1200°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、雰囲氣的あるいは熱的にも浸炭が容易な状況に置かれる。この観点から、 1200°C から 1000°C までガス冷却した後、油焼入れした高速度鋼に白層すなわち浸炭層が生成しない⁽¹⁾原因として、少なくとも蒸気膜形成の困難なことが挙げられる。さらに前報⁽¹⁾で他の鋼種では浸炭の事実がなかったことを述べた。この

確認はすべて VIB 0-452 型真空熱処理炉で行なったものであるが、この炉の特性として加熱終了後の試料を焼入室に移動する間にある程度温度降下が認められる。その結果、焼入温度の低い他の鋼種では一層蒸気膜形成が抑制されたものと考えられる。勿論、冷却途中で試料の炭素固溶量が未飽和であることは浸炭が起こるための絶対条件である。

5. 浸炭深さの数値的検討

冷却途中の極めて短い蒸気膜段階で浸炭層がどの程度の厚さで生成するかを次式により検討した。

$$C/C_s = 1 - \text{erf}(x/2\sqrt{D \cdot t}) \quad (9)$$

ここで C_s : 表面炭素濃度, C : 表面から深さ x での炭素濃度, D : Fe 中の炭素の拡散係数, t : 浸炭時間を表わす。勿論、式(9)は、本実験のように温度が時間に伴い変化する場合には適用できないが、 C_s , C , D および t の各値を合理的に選べば、浸炭深さのオーダー的な検討には有効と思われる。

まず厚さ 1.75 mm の純鉄の焼入冷却曲線を田村の冷却母曲線の作成法⁽⁷⁾により計算すると Fig. 13 のようになる。計算に必要な密度、比熱は Ag で 900°C , Fe で 1000°C の値を選んだ (Table 2 参照)。密度に関しては適当な文献がなく、格子定数から算出した⁽¹⁵⁾。また寸法因子 n

Fig. 13 Cooling curve of pure iron 1.75 mm thick calculated from that of silver specimen for oil A.

Photo. 2 Cross sectional microstructures of pure iron quenched in oil A after being austenitized for 15 min at 1200°C . (a) under a vacuum of 10^{-3} Torr, (b) in air under a pressure of 380 Torr, and (c) in N_2 gas under a pressure of 760 Torr.

Table 2 Values of density, specific heat, V/S and n used in the calculation of the cooling curve shown in Fig.13.

Specimen	Density (g/cm ³)	Specific heat (cal/g.°C)	V/S (mm)	Size factor : n
Ag at 900°C	9.95	0.068	2.5	1
Fe at 1000°C	7.63	0.161	0.875	

は蒸気膜段階に注目すればニュートンの冷却に近く次的には1となるべき定数であり⁽¹⁶⁾、実際の測定でも急冷度の小さい蒸気膜段階では1に近い値をとる⁽¹⁷⁾ことから $n=1$ とした。

Fig.13から1100, 1050, 1000, 950°Cの各温度までの到達時間は0.65, 1.00, 1.37, 1.75 secである。また表層が溶融した試料もあったので一応 $C/C_s=10^{-2}$ とし、浸炭反応がFe中の拡散律速とすれば、各温度と時間の組み合わせで式(9)から得られる浸炭深さは約10~25 μ の範囲にある。1200°Cから焼入れした純鉄に生成した浸炭層の厚さは約24 μ であるから、この浸炭層が冷却途中で瞬時的に生成したことは十分考えられる。

6. 雰囲気から見た高速度鋼の浸炭の可能性

前報⁽¹⁾で、高速度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、気相側から見ると、例えばオーステナイトの炭素が未飽和であっても雰囲気炭素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。ここでは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、実際の雰囲気よりもはるかに低いことが予想される $H_2:75, CH_4:25\%$ からなる雰囲気炭素のカーボンポテンシャルをCoriolisの図⁽¹⁸⁾から求めると、蒸気膜が存在すると考えられる800°C以上で完全に煤の析出域にある。ただし、このことは鉄についての計算ではあるが、SKH-9の場合でも考察に大きな誤まりはないと思われる。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。すなわち、通常ガス浸炭で平衡に達するためには長時間を要する。Collinら⁽¹⁹⁾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の分解速度により律速されることを指摘している。ところが冷却途中での浸炭では、鋼材表面に接触した焼入れ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る。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ので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。勿論、最初に付着した油分子がすべて分解した後はガスの移動速度および分解速度によって律速されることになる。

IV. 結 言

真空油焼入れ後、焼もどした高速度鋼に現われる白層

の直接の生成原因である浸炭の機構を解明するために、試料に純鉄およびS15Cを用いて、熱処理条件と浸炭深さの関係を調べ、また焼入れ油の熱分解ガスを分析した。その結果、浸炭は焼入れ冷却途中の油中で起こったことが明らかになった。この浸炭の生起条件としては(1)試料は清浄加熱されること、(2)熱処理条件は、冷却途中で蒸気膜段階が存在するようなものであること、(3)冷却剤は熱分解によって浸炭性のガスを発生しうること、(4)試料の炭素量は冷却途中で未飽和であることのすべてを満たすことである。

今回の結果から、白層が真空油焼入れした高速度鋼にのみ生成すること、またその厚さは焼入れ温度の上昇に伴って増加し、試料の寸法、形状にも影響されるが、オーステナイト化温度での保持時間には関係しないなどの事実が合理的に説明できる。白層の生成が望ましくない場合、試料をある温度までガス冷却した後、油焼入れすることがその生成を抑制する一方法である。

終りに、本実験に有益な御助言を頂いた京都大学工学部田村今男教授ならびにガス分析に便宜をはかって頂いた(株)松村石油研究所の織田信雄氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 石神逸男, 中村 衛, 山中久彦: 金属学会誌, **40** (1976), 61.
- (2) T.H.Malim: Iron Age, **208** (1971), No.9, 57.
- (3) H.S.Carslaw and J.C.Jaeger: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford, (1959), 171.
- (4) P.J.Berenson: Int.J.Heat Mass Transfer, **5** (1962), 985.
- (5) 多賀谷正義, 田村今男: 金属学会誌, **20** (1956), 124.
- (6) H.J.French: Trans.ASST, **17** (1930), 646 and 798.
- (7) I.Tamura and M.Tagaya: Trans.JIM, **5** (1964), 67.
- (8) L.S.Darken and R.W.Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, (1953), 447.
- (9) 石神逸男, 中村 衛, 山中久彦: 大阪府立工業奨励館報告, **56** (1972), 50.
- (10) 石神逸男, 中村 衛, 山中久彦: 大阪府立工業奨励館報告, **57** (1972), 24.
- (11) 田村今男: 鋼の焼入れ冷却剤の冷却能に関する研究, (1958), 76.
- (12) ザハネン著, 鹿島晃久, 原 泰信訳: 石油コンヴェンション, 共立出版, (1942), 149 および 152.
- (13) 日本分析化学会: 機器ガス分析法, 新分析化学講座I, 共立出版, (1960), 94.
- (14) G.E.Herriott, R.E.Eckert and L.Albright: AIChE J., **18** (1972), 84.
- (15) W.B.Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon, (1958), 262 and 631.
- (16) 田村今男, 多賀谷正義: 金属学会誌, **26** (1962), 651.
- (17) 田村今男: 鋼の焼入れ冷却剤の冷却能に関する研究, (1958), 55.
- (18) E.G.Coriolis, O.E.Cullen and J.Huebler: Trans.ASM, **38** (1947), 659.
- (19) R.Collin, M.Brackaczek and D.Thulin: J.Iron Steel Inst., **207** (1969), 1122.