プラズマ浸炭における鋼箔試料の炭素濃度制御

奥 宮 正 洋* 恒 川 好 樹*
新 美 格* 門 谷 政 幸**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 12 (1991), pp. 1353-1357

Carbon Content Control of Steel Foil in Plasma-carburizing

Masahiro Okumiya*, Yoshiki Tsunekawa*,
Itaru Niimi* and Masayuki Kadotani**

The influences of the specimen size, treating time and retained methane content in the plasma-carburizing process on the carbon content and microstructures of specimens were studied. Case hardening steel (S15CK) foils with 0.25 mm thickness and low carbon steel foils with 0.06 mm thickness were used as specimens. When plasma-voltage was held constant, the plasma-current increased proportionally to the specimen surface area. Therefore the current density and carbon content could be kept constant. The time to reach the maximum carbon content decreased as the retained methane content increased. With increasing time in plasma-carburizing, the carbon content decreased slightly and a ferrite layer was formed near the surface. These specimens had definite carbon contents respectively regardless of both retained methane and treating time. The definite carbon content in S15CK was 1.1 mass%, and that in low carbon steel was 0.7 mass%. Since the thickness of the ferrite layer was not practically affected by the specimen thickness, the carbon content became lower in low carbon steel than that in S15CK. The decarburized ferrite layer was only observed in the sooted specimens. The potential gradient in the surface layer increased with the soot deposited, and the electrons emitted from the specimens increased. Hence, decarburization would occur due to the discharging of carbon atoms in the surface layer.

(Received June 27, 1991)

Keywords: S15CK, low carbon steel, plasma-carburizing, methane, current density, carbon content, decarburization, soot, potential gradient, electron emission

I. 緒 言

浸炭焼入れは、鋼部材の疲れ強さや耐摩耗性を向上させる表面硬化処理であるが、短い処理時間で有効な材料特性を得ようとするならば、拡散速度の速い高温処理が望まれる。減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、炭素を被処理材に衝突侵入させるプラズマ浸炭は、高温処理が可能で、また被処理材表面を均一に浸炭でき、かつ浸炭ガスの消費が少ない等の利点がある⁽¹⁾。しかし、浸炭雰囲気から被処理材への浸炭挙動についての研究は少なく⁽²⁾⁽³⁾、侵入炭素量の制御が困難なため再現性に問題がある。

著者らは前報⁽⁴⁾において、プラズマ浸炭における残留メタン濃度測定法を開発し、加熱とプラズマ発生により炉内メタン濃度が減少することを明らかにした。さらに、プラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素の原子数と、被処理材に侵入した炭素原子数がほぼ等しいことを

明らかにした。しかし、丸棒試料の表面炭素濃度を表面より約 60 μm までの平均炭素濃度としたため、浸炭雰囲気と平衡する炭素濃度とは言えず、ガス浸炭のようにカーボンポテンシャルが存在するかについては明確にできなかった。

そこで本研究は、短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる低炭素はた焼鋼および軟鋼の箔を供試材に用いてプラズマ浸炭を行い、試料表面積、炉内メタン量等の処理条件が試料炭素濃度、および組織に与える影響について調べた。またスーティング(煤発生)および特異組織発生メカニズムについても考察を行った。

II. 供試材および実験方法

1. 供試材の化学組成および形成

Table 1 に供試材に用いたはた焼用アルミキルド低炭素鋼箔(S15CK)、および軟鋼箔(軟鋼)の化学組成を示す。

* 豊田工業大学工学部(Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya)

** 豊田工業大学学生、現在：トヨタ自動車(株)(Undergraduate Student, Toyota Technological Institute, Nagoya. Present address: Toyota Motor Corp., Toyota)

Table 1 Chemical composition of the specimen in mass%.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
S15CK	0.13	<0.01	0.38	0.025	0.013	0.01	0.01	0.03	0.02
Low carbon steel	0.06	<0.01	0.34	0.053	0.028	0.05	0.06	0.05	<0.01

試料厚さは S15CK が 0.25 mm, 軟鋼が 0.06 mm である。試料寸法は両鋼種とも幅が 20 mm, 長さが 110 mm または 55 mm であり, 長さ方向中央部に $\phi 6.5$ mm の電極固定用孔を有する。

2. 実験装置および実験方法

本研究に用いたプラズマ浸炭システムの概略を Fig. 1 に示す。炉内容積は $1.78 \times 10^{-1} \text{ m}^3$ である。油回転真空ポンプとチャンパ間のバルブ開度は可変であるが, 全開にして排気能力を最大とすると, $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の窒素 (N_2) 導入により, チャンパ内の圧力が $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ に保持される。

チャンパ内を N_2 で置換した後, $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下まで減圧し, 昇温を開始した。目標浸炭温度に到達後, チャンパ内を排気しつつ, メタン (CH_4) と水素 (H_2) を所定の配合比に混合して導入した。チャンパ圧力を一定に維持し, 箔試料を陰極, チャンパ壁を陽極にしプラズマを発生させ浸炭を行った。浸炭中の試料近傍ガスを炉内ガス採取シリンダ内へ導き, ヘリウムで昇圧した後にガスクロマトグラフィ (GC) へ送り込み, 炉内ガス中の残留 CH_4 濃度を測定した。所定の時間プラズマ浸炭を行った後排気を継続したままガス導入を停止し, 試料をチャンパ内で冷却した。

処理温度を 1373 K, チャンパ圧力を $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ とし, 処理時間を 1.8~9.0 ks とした。得られた試料の炭素 (C) 濃度は, 表面に付着した煤を粒度 #800 の耐水研磨紙を用いて除去した後に燃焼法で分析した。組織観察は 3% ナイタルで腐食した後に光学顕微鏡 (光頭) により行った。

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma-carburizing system.

III. 実験結果および考察

1. 導入メタン濃度と炉内メタン濃度の関係

炉内雰囲気採取口の中心と試料中央部の距離を 27 mm とし, 炉内 CH_4 濃度測定のために, あらかじめ GC により出力される面積値に対する炉内 CH_4 濃度の検量線を室温にて作成した。これを Fig. 2 に示す。

GC により出力された面積値は炉内 CH_4 濃度の 1 次関数として表すことが可能であり, この図から GC の面積値によって炉内 CH_4 濃度が測定できる。処理温度を 1373 K, 処理圧力を $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ とし, 7.4~16.7 vol% の導入 CH_4 濃度 (M_p) に対する, プラズマを発生させない際の

Fig. 2 Relationship between gas chromatography area value and premixed methane ratio.

Fig. 3 Relationship between premixed methane ratio and retained methane.

炉内 CH_4 濃度 (Mr) とプラズマ電力が $30 \pm 5 \text{ J/s}$ のプラズマを発生させた際の炉内 CH_4 濃度 (Mr') の関係を Fig. 3 に示す。最小自乗法により近似した、 Mp に対する Mr および Mr' の関係式を次に示す。

$$Mr = 0.63 Mp \quad (1)$$

$$Mr' = 0.51 Mp \quad (2)$$

本研究では、排気速度、処理温度等の処理条件を一定に制御して浸炭を行ったため、 Mp により Mr あるいは Mr' が決定される。 Mr および Mr' は Mp の 1 次式で表されるため、以下の CH_4 濃度としては Mp を用いる。

2. 炉内雰囲気採取位置による炉内メタン濃度の違い

炉内雰囲気採取口の中心と試料中央部との距離を 27 mm および 14 mm とし、炉内雰囲気採取位置による Mr' の違いを調査した。昇温後プラズマを発生させ Mp に対する Mr' を測定したが、雰囲気採取位置による差異はなかった。よって、試料中心部より 14~27 mm の位置に炉内雰囲気採取口中心部を設置すれば、測定位置によって Mr' が変化することはない。

3. 試料寸法の浸炭量に及ぼす影響

供試材に $110 \times 20 \text{ mm}$ (L 試料) および $55 \times 20 \text{ mm}$ (S 試料) の 2 種類の S15CK 箔を用い、プラズマ電圧を 730 V として浸炭を行った。L 試料では、プラズマ電流が 0.04 A であったのに対して、表面積が 1/2 の S 試料ではプラズマ電流は 0.02 A であった。このように電圧を一定にすればプラズマ電流は試料表面積に比例し、電流密度は試料表面積によらず一定となる。それぞれの試料の処理時間による C 濃度変化を Fig. 4 に示す。処理時間が 3.6 ks の際には、L 試料の C 濃度は 0.69 mass%，表面積が 1/2 の S 試料は 0.64 mass% となり、処理時間が 5.4 ks の際には、C 濃度はそれぞれ 1.10、1.01 mass% となり、同一処理時間で

Fig. 4 Effects of carburizing time and specimen size on the carbon content (S15CK).

は試料寸法によらずほぼ同じ C 濃度となった。このことより、実際の操業において被処理材の表面積が変化しても、つまり、被処理材の数量、表面積等が変化しても、一定のプラズマ電圧、すなわち電流密度を一定にすると、侵入 C 量を一定に制御することができる。

4. 処理時間に対する炭素濃度の変化

Fig. 5 に厚さ 0.25 mm の S15CK を供試材に用いた際の各 Mp における処理時間と試料中の C 濃度の関係を示す。図中に ▼ で示した試料の表面にはスケーリングが発生している。C 濃度は Mr' が高くなるほど、短い処理時間で最高値に達している。また一部の試料において C 濃度は最高値に達した後僅かに減少した。減少後の C 濃度は Mp に関係なく約 1.1 mass% である。しかしこの C 濃度が減少している試料の表面にはスケーリングが発生している。

一方、Fig. 6 に厚さ 0.06 mm の軟鋼を供試材に用いた際の各 Mp における処理時間と C 濃度の関係を示す。試料中の C 濃度は Mp が高くなるほど、短い処理時間で一定値に達しているが、その値は Mp に関係なく約 0.7 mass% である。また同一 Mp における S15CK と比較して、軟鋼は短時間で最高 C 濃度となっているが、これは試料が薄いためである。

また、最高 C 濃度に達した後の減少は、Fig. 5 に示す S15CK に比べて顕著である。軟鋼を用いた実験においても C 濃度が最高値に達した後の試料の表面にはスケーリングが発生している。

S15CK と軟鋼において、最高値に達した後僅かに減少して一定となる C 濃度は、鋼種により異なった。しかし同一処理温度、処理時間で浸炭を行えば、S15CK と純鉄のセメンタイトが析出する C 濃度は同一であるので⁽⁵⁾、

Fig. 5 Relationship between carburizing time and carbon content (S15CK).

Fig. 6 Relationship between carburizing time and carbon content (low carbon steel).

一定値となるC濃度の差は鋼種、つまりC以外の合金元素の影響ではないと思われる。

S15CKおよび軟鋼において、C濃度が最高値を示した後、減少する理由および両鋼種の飽和C濃度に違いがある理由を以下に示す。

Fig. 7にS15CKを供試材に用い、処理温度を1373K、処理圧力を 3.99×10^2 Paとし処理を行った試料の断面組織写真を示す。(a)は、最高C濃度を示した試料の組織写真であり、(b)は、C濃度が最高値に達した後に減少し、表面にスーティングが発生している試料の組織写真である。(b)の試料の素地はパーライトであるが、結晶粒界に冷却中に析出したセメンタイトが認められ、さらには試料表面付近に白層がみられる。この白層を同定するために、ピクリン酸と水酸化ナトリウム混合水溶液中で加熱した結果、内部のセメンタイトは着色されたが、表面層の白色部は着色されなかった。さらに、EPMAを用いてC濃度を測定したが、表面付近の白層のC濃度は0.1 mass%以下であった。このことより、表面の白層はフェライトであると考えられる。よってこのフェライトの発生により、試料中のC濃度の減少が起こると思われる。また、0.25 mm厚さのS15CK箔と0.06 mm厚さの軟鋼における白層の厚さがほぼ等しいことより、試料厚さの薄い軟鋼の方が、最高C濃度を示したもののC減少量が多くなったと考えられる。

5. スーティングおよび脱炭の発生メカニズム

(1) スーティングの発生メカニズム

0.25 mm厚のS15CK箔については、Fig. 5中に▼で示したように、C濃度が最高値の1.1 mass%を示した後減少している試料の表面にはスーティングが発生してい

(a) Premixed methane ratio: 11.8 vol%
Time: 3.6 ks
Carbon content: 1.08 mass%

(b) Premixed methane ratio: 22.2 vol%
Time: 5.4 ks
Carbon content: 1.04 mass%

Fig. 7 Optical micrographs of the plasma-carburized S15CK specimens (Treating temperature: 1373 K, Pressure: 3.99×10^2 Pa).

る。試料中のC濃度が増加すると試料の電気抵抗が増加し⁽⁶⁾、試料表面近傍の陰極降下領域電位における降下勾配が増加する。その結果、試料近傍におけるCの供給量が増大し、過剰に供給されたCが試料表面において煤となって堆積すると考えられる。また、いったん煤が発生すると、試料中へのCの供給が妨げられると思われる。

(2) 脱炭発生メカニズム

Fig. 5やFig. 6において、C濃度が最高値に達した後、減少する原因は、Fig. 7(b)に示した組織写真で観察されるように、試料表面付近で脱炭が生じているためである。

焼ならしや焼なましを施した鋼を光顕観察すると、表面部の化学組成が変化することがある。脱炭はこの現象の一つであり、酸化性雰囲気や H_2 中に水分を含んだ雰囲気中で処理を行った際に発生する。本研究において浸炭を終了した後、つまりプラズマの発生を停止した後の試料は、炉内で冷却するためその冷却速度は遅い。よって、冷却時に脱炭が発生する可能性があるが、それを防止する目的で冷却

時のチャンバ内圧力を 1.33×10 Pa 以下としている。予備実験において C 濃度が 1.05 mass% の SK3 丸棒試料を上記と同じ方法で冷却したが、脱炭は観察されなかった。また本研究においても、Fig. 7(a) に示した試料中の C 量が最高値となる前の試料、つまり試料厚さ 0.25 mm の S15CK 箔で C 濃度が 1.1 mass% に到達していない試料においては、光顕観察で脱炭層が確認されない。以上より、冷却途中にこの脱炭層が発生したとは考えられない。

プラズマ浸炭では、試料を陰極にし、プラズマを発生させているが、この際に試料中には電位勾配が生じている。試料中に発生する電位勾配は試料近傍における陰極降下領域の電界が強いほど大きく、陰極降下領域の電界は試料表面に抵抗の高い物質が堆積するほど大きい。煤が発生すると試料表面の抵抗値は増加し、そのため試料中の電位勾配は増加する。一方、試料中の C 量が増加し抵抗値が増加しても、同じ理由により試料中の電位勾配は増加する。プラズマを発生させている際には、陰極である試料の表面近傍の電位勾配により、試料中心部より表面への電子の移動が起こっている。試料表面近傍の電位勾配が増加すると、この電子の流れが増加する。浸炭によって鋼中に侵入した C は侵入形固溶体であり、格子間に存在する。試料内を表面に向かって移動する電子によって格子間に存在する C 原子に衝突し、C 原子が電子の流れによって表面へ押し戻される。そのため Fig. 7(b) に示すような脱炭層が発生すると考えられる。なお、C 量が最高値に到達する前の試料中にも C を試料表面へ押し出す電子の流れが存在すると思われるが、脱炭は観察されない。これは、浸炭ガスより試料中への C の供給が、表面に煤が発生していない際には妨げられることなく、外部への C 流出量より多いためである。よって、試料表面上の煤の有無が脱炭発生へ大きな影響を与えると思われる。

ただし、C の原子量は 12 であり、電子に対して C 原子は約 2 万倍の質量であるので、このような表面への電子の流れによって C 原子が押し出されるかは、さらに詳細に検討する必要がある。

IV. 結 言

短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる、厚さ 0.25 mm の S15CK 箔および厚さ 0.06 mm の軟鋼箔を供試材に用いてプラズマ浸炭を行い、処理条件が試料 C 濃度および組織に与える影響を調査し以下の結果を得た。

(1) 表面積が異なっても、一定の電圧を加えることにより、一定の電流密度が得られ、同一処理時間であれば、浸炭量が制御できる。

(2) 炉内 CH_4 濃度が高いほど短い処理時間で C 濃度は最高値に到達する。さらに浸炭を続ければ C 濃度は僅かに減少した。この試料の表層近傍には、脱炭により発生したフェライト層が確認された。

(3) C 濃度が最高値を示した後に減少している試料の C 濃度は、炉内 CH_4 濃度に関係なく S15CK においては 1.1 mass%、軟鋼においては 0.7 mass% となった。両鋼種の C 濃度に差があるのは、脱炭により生じたフェライト層の厚さが試料厚さによらず一定で、試料厚さの薄い軟鋼箔の方が試料全体に対するフェライト層の割合が大きいためである。

(4) スーティングにより煤が試料表面に発生している試料にのみ脱炭が起こっている。脱炭は、煤によって試料表面の電位勾配が増加し、試料より流出する電子により試料中の C 原子が試料外へ析出したために発生すると思われる。

文 献

- (1) W. J. Titus: Industrial Heating, **54**(1987), 23.
- (2) W. L. Grube: Journal of Heat Treating, (1980) 40.
- (3) G. Legge: Industrial Heating, **55**(1988), 26.
- (4) 奥宮正洋, 恒川好樹, 新美 格, 浜田政彦, 間部三千広: 日本金属学会誌, **55**(1991), 981.
- (5) 奥宮正洋, 恒川好樹, 新美 格, 亀田弘之: 日本金属学会誌, **54**(1990), 208.
- (6) 例えば, W. Seith, O. Kubaschewski: Z. Electro Chem., **41**(1935), 551.