Nb 添加肌焼鋼の高速切削加工後のガス浸炭における表面炭素濃度の異常低下メカニズム

江藤 裕^{1)*}・梅本 実²⁾・吉田 匡克²⁾

Mechanism of Abnormal Surface Carbon Content Reduction in Nb-Bearing Case Hardening Steel Gas Carburized after Machining

Yutaka ETO, Minoru UMEMOTO and Masakatsu YOSHIDA

Synopsis : In our previous paper, we reported that the surface carbon concentration (Cs) in carburized Nb-bearing steel decreases substantially with increasing the machining speed before carburizing. In the present study, a systematic study was made to clarify the effects of Cr, Nb addition and machining speed on the Cs. Cr oxide film was observed on the surface of specimens exhibited a large decrease in Cs. The coverage of specimen surface by Cr oxide film was increased with increasing Cr, Nb content and machining speed. Since Cs decreased with the increase in the coverage of Cr oxide film, it was considered that the decrease in Cs is due to Cr oxide film formed during carburizing. The carbon concentration profile was calculated assuming that carbon absorption was ceased after the complete coverage of specimen surface by Cr oxide film. It is confirmed that the present calculation fits well with the measured carbon concentration profile of low Cs. Moreover, it is shown that Cs becomes smaller as time period for Cr oxide film formation becomes shorter. The role of Nb is considered to be the retardation of recovery, recrystallization and grain growth through the pinning effect of Nb(CN) during carburizing. The high density of lattice defects introduced by machining is maintained by Nb(CN) and promotes faster Cr diffusion. In the present study, it has been clarified that in machined specimens of Nb-bearing steel, entire coverage of specimen surface by Cr oxide film during carburizing occurs in steels containing even a small amount of Cr like 1%.

Key words : Nb-bearing steel; machining; gas carburizing; surface carbon concentration; Cr oxide layer.

1. 緒論

歯車部品や軸部品など自動車に用いられる動力伝達部品の多くは、機械加工で成形された後に浸炭処理が施され、疲労強度や耐摩耗性などの機能が付与されている。このような自動車部品の熱処理としては、大量生産性に優れている点、操業が容易な点などからガス浸炭焼入れが工業的に広く利用されている¹⁾。部品に必要な疲労強度や耐摩耗性などの機能を確保するため、通常の操業では部品の表面炭素濃度（以下、Cs）は0.7～0.8%程度に調整される場合が多い。

ガス浸炭焼入れは浸炭雰囲気（一酸化炭素と二酸化炭素ガスを含む雰囲気ガス）のカーボンポテンシャル（以下、CP）と鋼表面との平衡反応により炭素が鋼中へと侵入する。しかし、著者らはCPが0.8%程度の浸炭雰囲気でガス浸炭した場合でも、鋼表面のCsが0.4%程度まで大きく低下する場合があることを見出した²⁾。このCsの低下現象について、ガス浸炭後のCsに対するNb添加と浸炭前の切削加工条件の影響について研究した。その結果、Nbを含まな

いSCM420鋼（以下、Nb無添加鋼）では、ガス浸炭後のCsに対して浸炭前の切削加工条件の影響は小さいが、Nbを微量添加したSCM420鋼（以下、Nb添加鋼）を高速切削加工した後にガス浸炭焼入れを施すと、Csの異常低下が起こる²⁾ことを明らかにした。しかし、Nb添加鋼に切削加工を施すことでCsの異常低下が起こる原因についてはまだ明らかになっていない。そこで本研究は、CrとNbの添加量を変えた材料を用いて切削加工後にガス浸炭を施し、ガス浸炭後のCsの異常低下に及ぼす添加元素の影響および切削加工の影響を明らかにすることを目的に行った。

2. 実験方法

本研究では、浸炭処理を施す自動車部品に一般的に用いられるJIS G4053 SCM420の化学組成を基本としてCr、Nbの添加量を変化させた12鋼種を溶製した。供試材の化学成分をTable 1に示す。素材は真空溶解により50kgインゴットに铸造し、900℃でφ65mmに鍛伸し、1300℃で10.8ks溶体化処理した後水冷し、さらに900℃で3.6ks焼準処理

平成25年6月30日受付 平成25年7月22日受理 (Received on Jun. 30, 2013 ; Accepted on Jul. 22, 2013)

1) アイシン・エイ・ダブル株式会社 (AISIN AW Co., Ltd., 10 takane fujii-cho Anjo-shi Aichi 444-1192)

2) 豊橋技術科学大学大学院機械工学専攻 (Department of Graduate school of Engineering, Toyohashi University of Technology)

* Corresponding author : E-mail : i31171_etou@aisin-aw.co.jp, eto@martens.me.tut.ac.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.642>

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

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb
Steel A (0Cr0Nb)	0.20	0.25	0.80	0.023	0.020	<0.01	0.15	<0.005
Steel B (0Cr0.05Nb)	0.20	0.25	0.80	0.023	0.022	<0.01	0.15	0.050
Steel C (0Cr0.1Nb)	0.20	0.24	0.80	0.020	0.020	<0.01	0.15	0.100
Steel D (0.5Cr0Nb)	0.20	0.25	0.79	0.020	0.019	0.50	0.14	<0.005
Steel E (0.5Cr0.05Nb)	0.20	0.26	0.79	0.020	0.019	0.50	0.16	0.050
Steel F (0.5Cr0.1Nb)	0.20	0.26	0.79	0.021	0.019	0.50	0.14	0.100
Steel G (1.0Cr0Nb)	0.20	0.25	0.79	0.020	0.019	1.00	0.15	<0.005
Steel H (1.0Cr0.05Nb)	0.20	0.26	0.79	0.019	0.018	1.00	0.14	0.050
Steel I (1.0Cr0.1Nb)	0.20	0.25	0.79	0.020	0.020	1.00	0.14	0.100
Steel J (2.0Cr0Nb)	0.20	0.26	0.80	0.019	0.020	2.00	0.14	<0.005
Steel K (2.0Cr0.05Nb)	0.20	0.26	0.80	0.020	0.020	2.00	0.15	0.050
Steel L (2.0Cr0.1Nb)	0.20	0.26	0.79	0.020	0.020	2.00	0.15	0.100

Fig. 1. Schematic illustration of specimen shape.

を行った。これらの素材から機械加工により Fig.1 に示す形状の試験片を作製した。作製した試験片を切込み量、周速、送り速度を変えて切削加工した後、連続ガス浸炭炉にてガス浸炭焼入れを行った。切削加工ではφ50mm部をクランプし、φ60mm外径部を旋削加工した。加工には超硬チップ（サンドビック CNMG120408-MM 2025）を用い、（株）森精機製 NL-2500 にて湿式旋削加工を行った。切削加工を高速切削加工条件と低速切削加工条件で行ったが、高速加工条件としては切込み量2.0mm、周速5.8m/s、送り速度0.5mm/rev、低速加工条件としては切込み量0.1mm、周速0.8m/s、送り速度0.1mm/revとした。さらに切削加工前の試験片表面を電解研磨により研磨し、理想的な無加工状態とした試験片を用意した。

ガス浸炭焼入れはDOWA サーモテック（株）製ローラーハース型連続ガス浸炭炉にて950℃で合計13.2ks浸炭し、その後150℃に保持した油にて焼入れを行った。浸炭ガスとしてはプロパンガスを使用した。ガス浸炭焼入れ条件を Fig.2 に示す。なお、図中のCPはカーボンポテンシャル (Carbon Potential) である。

ガス浸炭焼入れ後の試料について、電子線マイクロアナライザ（EPMA）による炭素濃度分布測定、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による組織観察、X線光電子分光法

Fig. 2. Gas-carburizing process.

(XPS), エネルギー分散型X線分光分析 (EDS) による試料表面の元素分析および組成分析を行った。なお、組織観察には腐食液として5%ナイトルを用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 表面炭素濃度の異常低下に及ぼすCr, Nb添加および切削加工の影響

Cr, Nb添加量の異なる12種類の鋼材に対して、電解研磨、低速切削加工、高速切削加工の3つの加工条件で加工した後ガス浸炭を施し、CsをEPMAにより測定した。CsのCr添加量による変化を Fig.3 に示す。Fig.3 (a) は電解研磨した後ガス浸炭を施した試料（以下、電解研磨浸炭材）のCsのCr添加量による変化を示す。Nbの添加されていない試料ではCr添加量に依らずCsはほぼ一定の値となっている。一方、Nbが0.05%および0.1%添加された試料では、CsはCr量の増加と共に減少するが、その減少量は僅かであり、Crを2.0%添加した場合でもCsの低下は0.1%程度であった。Fig.3 (b) は低速加工後にガス浸炭を施した試料（以下、低速加工浸炭材）のCsのCr添加量による変化を示す。低速加工浸炭材において、Nb無添加材ではCrの添加量に依らずCsは0.9%でほぼ一定であった。しかし、0.05Nb材および0.1Nb材については、Crが添加されていない場合のCsは0.9%程度であるのに対し、Cr添加量の増加

に伴いCsが低下し、Cr添加量が2.0%では0.05Nb材でCsが0.6%、0.1Nb材でCsが0.55%であった。低速加工浸炭材では、すべてのCr量で0.1Nb材のCsが0.05Nb材のCsよりも約0.05%低下した。Fig.3 (c) は高速加工後にガス浸炭を施した試料（以下、高速加工浸炭材）のCsのCr添加量による変化を示す。高速加工浸炭材においても、Nb無添加材は低速加工浸炭材と同様にCrの添加量に依らずCsはほぼ一定の値であった。しかし、0.05Nb材および0.1Nb材では、Cr添加量の増加に伴いCsが大きく低下し、0.05Nb材ではCr添加量が1.0%の場合にCsが0.58%、また0.1Nb材ではCsは0.5%であった。その後、Cr添加量が2.0%まで増加してもCsはCr添加量1.0%と殆ど同じであった。高速加工浸炭材においても低速加工浸炭材と同様に、同一Cr添加量の試料でもNb添加量の増加に伴いCsが低下する傾向であった。以上のことから、Csの異常低下はCrおよびNbの添加で顕著になることがわかった。更に、切削加工条件が高速になる程、Csの異常低下現象が顕著に表れることがわかった。

低速切削条件および高速切削条件で切削加工した後ガス浸炭を施した際の、Cr、Nb添加量とCsの関係をFig.4に示す。Fig.4 (a) に低速切削加工、Fig.4 (b) に高速切削加工の

場合の結果を示す。図中プロット点の数字はCsの値を、また、図中の各線はCs=0.9%、0.8%、0.7%、0.6%、0.5%における境界を示す。Fig.4から、低速、高速加工共にCr、Nb添加量の増加に伴ってCsは低下する傾向であり、加工条件が高速である程、Cr、Nb添加量が少量の場合でもCsが大きく低下することがわかった。ただし、加工条件に関わらず、CrもしくはNbが単独で添加されている場合はCsの大きな低下は起こらず、Csの大きな低下にはCr、Nbが同時に添加されている必要があることがわかった。以上のことから、Cr、Nbが同時に添加された試料に切削加工を施した場合にCsの低下が起こり、Cr、Nb添加量の増加や加工の高速化によりCsは大きく低下することが明らかとなった。

3・2 表面炭素濃度が異常低下したガス浸炭後試料表面の観察

Csの大きな低下が認められた高速切削加工した後ガス浸炭を施した2.0Cr0.05Nb材の試料表面および断面をSEMにより観察した結果をFig.5に示す。Fig.5 (a) から、試料表面が緻密な生成物で覆われていることが観察される。また、Fig.5 (b) から、表面が約600nm厚さの皮膜により被覆されていることがわかる。皮膜の下は不完全焼入れの結果生成するパーライト組織が観察されるため鋼基地と判断

Fig. 3. Surface carbon concentration as a function of Cr and Nb content.
(a) electropolished (b) low speed machined (c) high speed machined.

Fig. 4. Contour of surface carbon concentration as a function of Cr and Nb content in carburized specimens after (a) low speed machining (b) high speed machining.

される。次に、試料断面のCr, O (酸素) 分布をEPMAにより分析した結果をFig.6に示す。Fig.6より試料表面にCrとOが濃縮していることが認められる。これらの結果から、ガス浸炭後に試料表面に形成された皮膜はCr酸化物の可能性が高い。そこで、XPSにより試料表面でのCrの存在状態を分析した。表面を約20nmスパッタリングした後の

Fig. 5. SEM images of carburized 2.0%Cr0.05%Nb specimen after high speed machining. (a) surface (b) cross section.

Fig. 6. Cross sectional EPMA analysis of carburized 2.0%Cr 0.05%Nb specimen after high speed machining.

Crのピーク強度を分析した結果をFig.7に示す。金属CrにおいてCr2p_{3/2}およびCr2p_{1/2}のスペクトルのピークはおよそ574.4eV, 584.2eVであり、Crが酸化物として存在する場合のCr2p_{3/2}およびCr2p_{1/2}のピークはそれぞれおよそ576.5~579.5eV, 586.3~589.3eVである。Csが大きく低下した2.0Cr0.05Nb材で観察されたピークが577eVと586.5eV付近であることから、試料表面に形成された皮膜はCr酸化物であることが明らかになった。我々のこれまでの研究で、切削加工後で浸炭前の試料では、Cr酸化物は観察されておらず³⁾、今回観察されたCr酸化物はガス浸炭中に生成したものである。

3・3 Cr酸化皮膜形成に及ぼす添加元素および切削加工の影響

Cr, Nb添加量および切削加工条件が表面組織に及ぼす影響を調査した。まず、0.05% Nbを添加したCr添加量の異なる試料の高速加工浸炭材表面のSEM観察結果をFig.8に示す。表面組織を比較すると、0Cr材では黒く見える穴

Fig. 7. XPS spectrum around Cr after 1min sputtering. 2.0%Cr 0.05%Nb specimen carburized after high speed machining.

Fig. 8. Surface SEM images of carburized specimens after high speed machining. (a)(e) 0%Cr (b) 0.5%Cr (c) 1.0%Cr (d) 2.0%Cr in 0.05% Nb bearing steel.

と生成物が観察される。この穴は低倍率で観察すると結晶粒界に沿って多く存在していることから試料作製時に剥がれ落ちた酸化物の痕跡であると考えられる。0Cr0.05Nb材表面をEDSにより成分分析した結果をFig.9に示す。Fig.9より、0Cr材においてSi, Mn, O濃度の高い場所が良く一致していることから、表面で観察された直径数 μm の円盤状の生成物はSi, Mnの酸化物であることがわかる。その他の部分についてはSEM写真から不完全焼入れの結果生成したパーライトが観察されることと、EDSによる成分分析でFeが検出されていることから、鋼基地であると判断できる。一方、0.5Cr材 (Fig.8 (b)) では0Cr材で観察された円盤状のSi, Mnの酸化物は全く観察されず、粒径0.3 μm 程度の塊状の新しい相が生成しているのが認められる。その他の部分については、パーライト組織が観察されることから鋼基地であることがわかる。新しい生成物はCr添加量と共に増大し、1.0Cr材 (Fig.8 (c)) では、2.0Cr材と同様に全面が新しい生成物で覆われていることが観察される。0.5Cr材と1.0Cr材について2.0Cr材と同様にXPSによりCrの状態を分析した結果をFig.10に示す。XPSのスペクトルのピーク位置から0.5Cr材、1.0Cr材表面の生成物も2.0Cr材と同様にCr酸化物であることが確認された。また、1.0Cr材と比較して、2.0Cr材ではCr酸化物のサイズが小さくなっていることがわかる。以上の結果から、切削加工が施された0.05Nb材において、Cr添加量の増加に伴い試料表面に生成するCr酸化物が増加し、1.0%以上のCr添加では表面がほぼ完全に被覆されることが明らかとなった。

次に、表面組織に対するNb添加量の影響について調査した。1.0% Crを添加したNb添加量の異なる試料の高速加工浸炭材表面のSEM観察結果をFig.11に示す。0Nb材ではCr酸化物の生成と鋼基地が観察される。一方、0.05Nb材と0.1Nb材では全面がCr酸化物で覆われており、鋼基地は観察されない。また、Nb添加量が増加してもCr添加量増加の際に観察されたようなCr酸化物サイズの減少は認めら

ない。しかし、Cr酸化物で覆われているのは試料表面の約96%であり、0.05Nb材と0.1Nb材でほぼ同じ被覆率であった。

続いて、表面組織に対する切削加工の影響について調査した。1.0% Cr0.05% Nbを添加した試料の電界研磨浸炭材および高速加工浸炭材表面のSEM観察結果をFig.12に示す。電界研磨浸炭材では、Cr酸化物が結晶粒界に沿って生成しているのが観察される。一方、高速加工浸炭材ではほぼ全面がCr酸化物に覆われていることが観察される。以上のことは、同一組成の材料において、Cr酸化物の形成が切削加工により促進されたことを示している。この原因としては、切削加工によって導入された格子欠陥によりCrの試料表面への拡散が促進されたためと考えられる。

最後に、0.05% Nbを添加したCr添加量の異なる試料の高速加工浸炭材断面のSEM観察結果をFig.13に示す。0Cr材では表面まで不完全焼入れの結果生成したパーライト組織が観察されており、Cr酸化物の生成は認められない。0.5Cr材では表面に部分的にCr酸化物が生成している

Fig. 10. XPS spectra around Cr after 1min sputtering. 0.5%Cr and 1.0%Cr specimens carburized after high speed machining in 0.05%Nb bearing steel.

Fig. 9. Surface EDS images of carburized 0%Cr0.05%Nb specimen after high speed machining.

ことが観察される。1.0Cr材および2.0Cr材ではそれぞれ350nm, 600nm程度のCr酸化皮膜により表面が完全に覆われており、その下は鋼基地であることがわかる。また、2.0Cr材では1.0Cr材と比較して均一な膜厚でCr酸化皮膜が生成していることが認められる。

SEMにより断面組織を観察したものと同一試料において、XPSによりCr, Feを表面からスパッタレート20nm/minで深さ方向に分析した結果をFig.14に示す。Crが添加されている試料では、Cr添加量の増加に伴いピーク位置が深くなっており、0.5Cr材、1.0Cr材では、Crがそれぞれ150nm, 300nm程度の深さをピークとしてそれ以降は減少している。2.0Cr材では600nm深さでもCrは30at.%程度の高い値を維持している。Feの分布を見ると、0Cr材では表面からFeが検出されている。また、Cr添加量の増加に伴い、Feが検出され始める深さが深くなり、2.0Cr材では600nm深さでもFeは殆ど検出されなかった。表面に均一な皮膜が生

成した1.0Cr材および2.0Cr材では、Crのピーク深さおよびFeが増加し始める深さとFig.13に示したCr酸化皮膜の厚さがほぼ一致しており、表面側でFeが殆ど検出されないことから、試料表面で観察されたCr酸化皮膜はFeを含まない Cr_2O_3 であると考えられる。0.5Cr材では表面が完全に被覆されておらず、場所によってCr酸化物厚さの差が大きいことから、XPSの結果から推測される厚さ(約100nm)とSEMでの測定結果(約250nm)に差があると考えられる。

以上、SEM、EDS、XPSにより試料表面および断面を観察した結果からCr酸化皮膜の生成について以下のことが明らかになった。①Cr, Nb添加量の増加と共に試料表面でのCr酸化物の生成量が増加するが、Crの単独添加では緻密なCr酸化皮膜は形成されず、NbがCrと同時に添加されている場合のみ緻密なCr酸化皮膜が形成される。②Crが1.0%以上かつNbが0.05%以上添加された高速加工材で表面がほぼ完全にCr酸化皮膜で覆われる。③Cr, Nbを添

Fig. 11. Surface SEM images of carburized specimens after high speed machining. (a) 0%Nb (b) 0.05%Nb (c) 0.1%Nb in 1.0% Cr bearing steel.

Fig. 12. Surface SEM images of carburized 1.0%Cr0.05%Nb specimens. (a) electropolished (b) high speed machined.

Fig. 13. Cross sectional SEM images of carburized specimens after high speed machining. (a) 0%Cr (b) 0.5%Cr (c) 1.0%Cr (d) 2.0%Cr in 0.05%Nb bearing steel.

Fig. 14. XPS depth profiles of 0.05%Nb specimens carburized after high speed machining.

加しただけでは試料表面のCr酸化物は部分的にしか生成せず、試料表面全体を覆うCr酸化皮膜の生成には切削加工が必要である。

以上の様に本研究により、1%という僅かなCr添加量であっても、Nbの添加と切削加工によりCsを大きく低下させる効果を持つCr₂O₃皮膜が形成されることが始めて明らかとなった。

3・4 Cr酸化皮膜被覆率と表面炭素濃度の関係

ガス浸炭を施したCr、Nb添加量および加工条件の異なる試料について、SEM観察により求めたCr酸化皮膜の被覆率とCsの関係を図15に示す。Fig.15より、CsはCr酸化皮膜の被覆率の増加と共に減少することがわかる。また、CrやNb濃度および加工条件の異なる試料のデータが一つの曲線に乗っている。鋼材の表面を覆うCr酸化物の被覆率が約80%までは緩やかにCsが低下し、80%を超えると大きく低下している。Cr酸化物は炭素を殆ど固溶せず、炭素はCr酸化物中を拡散することができない⁴⁾ため、表面を覆うCr酸化物が均一にかつ緻密に生成するほど鋼内部への炭素の侵入を抑制し、ガス浸炭後のCsが低下すると考えられる。Csが大きく低下した試料において被覆率が100%になっていないのは、Cr酸化皮膜にポアなどの欠陥が存在するためである。表面から観察されたポアが全て鋼表面まで貫通しているかは不明であり、炭素の侵入に対しては貫通ポアのみが有効に働くので、炭素が侵入できない面積率はここで示す最表面のCr酸化皮膜の被覆率よりも高いと思われる。

3・5 ガス浸炭中に酸化皮膜が形成した際の炭素濃度分布計算

本研究の結果、CsとCr酸化皮膜には強い相関が確認された。Cr酸化皮膜は浸炭前には存在しないことを確認しているので³⁾、浸炭中に徐々に成長したと考えられる。また、CsはCr酸化皮膜の形成時期と関係していると思われる。つまり、鋼材表面がCr酸化皮膜により被覆されるまでは正常に浸炭反応が進むが、Cr酸化皮膜により被覆されると鋼

Fig. 15. Surface carbon concentration as a function of Cr oxide area fraction.

材表面からの炭素の侵入が殆ど起こらなくなると考えられる。被覆された後はそれまでに鋼材内部に侵入した炭素の拡散のみが起こり、そのことがCsが低下する原因となっている可能性がある。

そこで、鋼材表面からの炭素の侵入が止まる時間とCsの関係について炭素の侵入と拡散のシミュレーションにより検証した。炭素濃度分布の計算は(1)式に示すFickの第二法則を差分法で解くことにより行った。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

ここで、Cは炭素濃度 (mass%)、Dは拡散係数、xは表面からの距離を示す。本研究では拡散係数として(2)式に示すZhangら⁵⁾の実験結果を用いた。

$$D = 7.7 \times 10^{-7} \exp(-107400 / RT) \quad (2)$$

ここで、Dは炭素拡散係数 (m²・sec⁻¹)、Rは気体定数 (J・K⁻¹・mol⁻¹)、Tは絶対温度 (K)を示す。シミュレーションは(1)、(2)式を用い、以下の条件に基づいて行った。①浸炭時のCPはFig.2に示すように3段階に分かれており、

Fig. 16. Surface carbon concentration as a function of time carburizing is ceased.

CP = 1.10%, 1.05%, 0.90%である。それぞれの領域において、Cr: 0~2.0%およびNb: 0~0.1%の範囲で鋼材成分を変化させた場合のCsの変化量を前報²⁾と同じ方法で算出し、その変化量の平均値であるCs = 1.19%, 1.13%, 0.97%を各領域におけるCsとする。②ガス浸炭開始から所定の時間が経過した時点で表面にCr酸化皮膜が形成され、表面を完全に被覆した以降は浸炭反応は起こらずに鋼材内部の炭素の拡散のみが起こる。以上の条件に基づき、炭素の表面からの侵入が止まるまでの時間 (Cr酸化皮膜が形成されるまでの時間) とCsの関係を計算した結果をFig.16に示す。Fig.16から炭素の侵入が止まるまでの時間が短くなる程Csが低くなることからわかる。これは炭素の侵入時間が短くなる程、総侵入炭素量が少なくなるためである。浸炭開始から2.5ks程度でCr酸化皮膜が形成し浸炭反応が止まったと仮定した場合Csは約0.5%となり、実測でCsが最も低かった (0.49%) 2.0Cr0.1Nb材のガス浸炭後のCsとほぼ一致する。また、Fig.16中に、試料表面がほぼ100% Cr酸化皮膜によって覆われた、高速加工を施したCr1.0%以上およびNb0.05%以上の試料のCsから推測されるCr酸化皮膜が形成した時間を矢印で示す。これより、Cr、Nb添加量の増加に伴いCr酸化皮膜の形成される時間が短時間側へと移動するのがわかる。浸炭開始から2.5ksで炭素の侵入が止まったと仮定した場合の炭素濃度分布の計算値と2.0Cr0.1Nb材のガス浸炭後の炭素濃度分布の実測値をFig.17に示す。Fig.17から計算値と実測値は良く一致していることがわかる。以上のことから、ガス浸炭後のCsが大きく低下したのは、浸炭中のある時点で試料表面に炭素の侵入を阻害するCr酸化皮膜が生成し、それ以降は鋼材内部での炭素の拡散のみが起こったことが理由として挙げられる。Cr酸化皮膜は炭素の侵入を停止させた時点では厚さは薄い、それ以降も成長を続けることで、ガス浸炭終了時にはFig.13に示したような数100nm厚さの酸化皮膜が形成したものと考えられる。また、Fig.15に示すようにCr酸化

Fig. 17. Comparison of measured and calculated carbon concentration profiles of 2.0%Cr0.1%Nb specimens carburized after high speed machining. Carburizing was ceased after 2.5ks.

Fig. 18. Schematic illustration of Cr oxide layer formation during carburizing in machined specimen.

皮膜によってほぼ100%被覆されているように見える場合でもCsに差があるのは、ガス浸炭中にCr酸化皮膜が形成されるまでの時間に差があるためと考えられる。

3・6 表面炭素濃度低下のメカニズム

以上の結果を踏まえ、Nb添加鋼に切削加工を行った後ガス浸炭を施した試料において、表面にCr酸化皮膜が生成しCsの大きな低下が発生するメカニズムを考察した。Cr酸化皮膜生成の模式図をFig.18に示す。まず、切削加工された試料表面は加工層となっており、格子欠陥を多く含んだ組織となっている。その後、ガス浸炭中の温度上昇に伴い、切削加工組織が回復・再結晶することによって格子欠陥が減少する。Nbが添加されていなければ温度上昇と共に格子欠陥は急激に減少しCsに影響を与えることはない。一方、Nbが添加された材料ではNb (CN) がピンニング粒子として働き、ガス浸炭中の切削加工組織の回復・再結晶や粒成長を抑制する⁶⁻⁸⁾。Crは格子欠陥を拡散パスとして鋼表面へと拡散し、Crの酸化物を形成する。加工が高速である程拡散パスとなる格子欠陥が多いため、試料表面への

拡散量が多くなり、より多くのCr酸化物が形成されると考えられる。従って、本研究で観察されたCsの異常低下は、加工によって導入された高密度の格子欠陥が、Nb (CN) によってガス浸炭中も保持され、その格子欠陥を通してCrが表面へと拡散し、鋼表面に緻密なCr酸化皮膜が形成されることによって発生したと考えられる。ステンレス鋼や耐熱鋼で、鋼表面に均一で緻密なCr酸化膜を形成する方法として、冷間加工が有効であると報告されている⁹⁻¹²⁾のも同じ理由である。また、Fe-(10-20) Cr合金でCeの添加によりCr酸化物の生成が促進される¹³⁾ことから、本研究におけるNb (CN) も、Cr酸化物が生成する際の核生成サイトとなる可能性が考えられる。このことは、Fig.3 (a) に示したように、電解研磨浸炭材において、Nbが添加されることによってCsが僅かに低下していることから可能性が示唆される。Csの異常低下に対するNbの詳細な働きについては今後の詳細な研究が期待される。

4. 結論

本研究ではCrおよびNb添加量を変えた12種類の鋼材を用いて、Cr、Nb添加およびガス浸炭前の切削加工が、ガス浸炭後の表面炭素濃度 (Cs) 低下に与える影響を検討し、Csが低下する原因を考察した。以下に、本研究によって得られた結果を示す。

1. CrとNbの両方が添加され、かつガス浸炭前に切削加工された試料において、Csの0.3%以上の大きな低下が認められた。

2. 本研究で測定されたCsの低下量は最大で約0.5%であり、CrとNbの両方が添加された試料ではCrおよびNb添加量が増加する程、また加工が高速になる程大きくなった。

3. 電解研磨浸炭材では、CsはCr、Nb添加量の増加と共に低下したが、低下量は0.1%以下と小さかった。

4. Crが添加された材料では、ガス浸炭後鋼表面にCr酸化物が生成しており、CrおよびNb添加量が増加する程、また加工が高速になる程、均一で緻密なCr酸化物が生成した。鋼表面に生成したCr酸化皮膜による表面被覆率が大きくなると共にCsが低下することから、炭素を固溶しないCr酸化物が炭素の侵入を止めていることがわかった。

5. Cr酸化皮膜形成に対する切削加工の効果は、結晶粒界や転位の導入によるCrの拡散の促進であり、Nbの効果はNb (CN) としてのピン止め効果により浸炭温度での格子欠陥の消滅を抑制したことにあると考えられる。

6. 炭素の拡散シミュレーションの結果、Cr酸化皮膜により鋼材表面から炭素が侵入できなくなるまでの時間が短い程Csが低下することがわかった。

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), 3.
- 2) Y.Eto, M.Umemoto, K.Sasaki and M.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **99**(2013), 706.
- 3) Y.Eto, M.Umemoto and M.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **99**(2013), 564.
- 4) I.Wolf and H.J.Grabke: *Solid State Communications*, **54**(1985), 5.
- 5) X.Zhang, R.Takahashi, T.Akiyama and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), 299.
- 6) T.Murakami, H.Hatano and H.Yaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), 448.
- 7) Y.Maehara, T.Kunitake and N.Fujino: *Tetsu-to-Hagané*, **2**(1981), 362.
- 8) M.Kubota and T.Ochi: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **378**(2003), 72.
- 9) K.Yoshikawa, H.Teranishi, K.Tokimasa, H.Fujikawa, M.Miura and K.Kubota: *J. Mat. Eng.*, **10**(1988), 69.
- 10) T.Kariya and N.Tsuji: *Sanyo Technical Report*, **9**(2002), 43.
- 11) M.Kowaka and S.Nagata: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36**(1972), 486.
- 12) H.J.Grabke, E.M.Müller-Lorenz, S.Strauss, E.Pippel and J.Woltersdorf: *Oxid. Met.*, **50**(1998), 241.
- 13) T.N.Rhys-Jones, H.J.Grabke and H.Kudielka: *Werkstoffe und Korrosion*, **38**(1987), 65.