

解説 鉄鋼の浸炭機構と炭化物形成

野田 泰稔¹⁾・北村 寿宏²⁾・金山 信幸³⁾

¹⁾島根大学総合理工学部物質科学科

²⁾島根大学総合理工学部材料プロセス工学科

³⁾島根県立工業技術センター金属科

A Review on Carburization Process and Carbide Formation in Steel

Yasutoshi NODA

*Department of Material Science, Faculty of Science and Engineering, Shimane University
Nishikawatsu 1060, Matsue City, Shimane 690-8504, Japan*

Toshihiro KITAMURA

*Department of Natural Resources Process Engineering, Faculty of Science and Engineering,
Shimane University
Nishikawatsu 1060, Matsue City, Shimane 690-8504, Japan*

Nobuyuki KANAYAMA

*Department of Material Engineering, Institute of Industrial Science and Technology, Shimane Prefecture
Higashiizumo-cho, Yatsuka-gun, Shimane 699-0108, Japan*

(Received September 18, 1998)

Abstract

The plasma carburization project was recently accepted by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). This paper reviews the literature works on carburization process and carbide formation in steel. The text consists of 1. introduction, 2. carburization of steel, 3. heat-treatment of steel based on the phase diagram, 4. heat-treatment after carburization, 5. plasma-carburization and 6. summary, which will help to develop new carburization system and to produce high quality carburized steel.

1. はじめに

1997通産省地域コンソーシアム研究開発事業に採択されたプロジェクト「In-situ制御によるプラズマ利用表皮処理システムの開発」(総括代表者, 総合理工学部 片山裕之教授)が開始され¹⁾, その実施において鋼のプラズマ浸炭が取り上げられて, 新しい浸炭プロセスの開発と高品質浸炭材料の作製が進められている. 本解説では鋼の浸炭過程と熱処理による炭化物形成に関する従来の研究報告をもとに^{2,3)}, 本研究開発事業に必要な基礎的知見を集録する.

鉄鋼材料に対する浸炭は低炭素鋼の表面に外部から炭素を拡散浸透させる表皮処理であり, このような鋼の表面を高炭素にする方法は古くから浸炭法として実用化されている. 一般に, 機械部品を構成する鋼は熱処理による組織制御を行って必要な強度を得る. 耐摩耗性

が必要な部品では、焼入れ状態の鋼が使用され、焼入れ焼戻状態の鋼ではその耐摩耗性において焼入れ状態のままの硬い材料に劣ることが知られている。しかし、部品全体を焼入れて一様な硬い状態にしてしまうと、脆く耐衝撃性に劣る組織となり、必要な靱性は得られない。このように耐摩耗性が必要な機械部品において、部品の必要な部分のみを硬化させることが必要であり、その一つの方法が浸炭法である。浸炭においては通常部品全体を靱性の高い鋼種で形成し、その所要部分を高炭素濃度にしたのち焼入れて、耐摩耗性を高めている。本解説では鉄鋼材料の浸炭に関して、以下に、2. 鋼の浸炭の基礎的過程、3. Fe-C 系状態図、4. 工具鋼の浸炭、5. プラズマ浸炭、について述べ、6. 総括とする。

2. 鋼の浸炭

鋼を焼入れによって硬化させるためには、ある程度の炭素含有量が必要である。低炭素鋼の表面層を浸炭によって炭素濃度を高め、焼入れを行うことにより、表面層は硬く、内部は軟らかく靱性の高い状態が得られる。本章ではこのような浸炭の原理を示す。

2.1 浸炭と鉄鋼の表面反応

鋼の浸炭は低炭素鋼の表面から炭素を拡散させることである。しかし、単に木炭と鉄を密着させて真空中で約1000°Cに加熱しても浸炭はほとんど起こらないことが知られている。一方浸炭雰囲気中に少量の O₂ が存在する場合には浸炭の進行が観測されており、この原因として、木炭と酸素との反応によって発生した一酸化炭素 (CO) が浸炭を促進すると考えられる。ここで、CO ガスと鉄との反応は以下のような過程を経るものとされる。

- (i) CO ガスの鉄表面への活性化吸着.
- (ii) CO ガスの熱解離.



- (iii) 原子状 C と表面 Fe 原子との化学結合.
- (iv) C の Fe 格子中への拡散.
- (v) 発生した CO₂ は木炭と反応して CO となり反復して浸炭が進行.

2.2 浸炭法と浸炭鋼

鋼の浸炭は、古くは固体浸炭法が行われ、その後ガス浸炭がこれに変わりつつある。さらに、欧米においては真空浸炭やプラズマ浸炭など新しい浸炭プロセスが今後開発・発展されてゆくものと期待される。以下では従来の浸炭の特徴を示し、浸炭に関する理解を深める。

(i) 固体浸炭

(a) 気密箱中で長時間加熱による浸炭

鉄鋼部品を浸炭剤 (木炭) および浸炭促進剤 (BaCO₃) と共に鉄製の浸炭箱に入れ、気密を保ちながら所定時間加熱する。

(b) 反応



(c) 得失

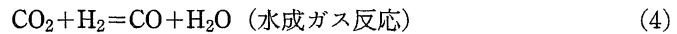
(利点) 熟練を要せず，簡単である。

(欠点) 操業が長時間で，浸炭層が不均一となり，浸炭後の熱処理が必要である。

(ii) ガス浸炭

(a) 浸炭ガス (CO または CH₄) 雰囲気中で加熱キャリアガス (CO, H₂, N₂)浸炭性エンリッチガス (CH₄: 3~15%, C₃H₈: 1~5%)

(b) 反応



(iii) ガス浸炭の得失

(利点) 操業が短時間，浸炭層の制御が容易，浸炭後の拡散処理や熱処理が可能である。

(欠点) 設備費が高く，短時間操業のため技術と熟練が必要である。また煤を発生しやすい。

2.3 浸炭におけるガス平衡反応

浸炭が CO や CH₄ ガスと Fe との反応によることが明らかになったことから，浸炭過程は平衡状態図と相律によって説明される。

2.3.1 相律

平衡状態において，気相（ガス相）を考慮した自由度 F は成分の数 C と相の数 P により次式で与えられる⁴⁾。

$$F = C + 2 - P \quad (5)$$

例えば，オーステナイト (γ -Fe) と浸炭ガス雰囲気との平衡を Fe-C-O の 3 成分系 ($C=3$) において考えてみる。存在する相は CO-CO₂ から成る単一ガス相と γ -Fe 相であるから $P=2$ であり，自由度は $F=3+2-2=3$ となる。このことは，浸炭温度 (T)，全圧力 (P)，ガスの組成（または分圧）の 3 つを定めると，オーステナイト中の C 濃度 (x) が決まることを示している。一方気相を考慮しない場合，自由度は次式となる。

$$F = C + 1 - P \quad (6)$$

以下において，各状態図を相律との関係で考える。

2.3.2 Fe-C系の温度 (T)-組成 (x) 平衡状態図

図1はFe-C系状態図の模式図を示す。温度 $t^{\circ}\text{C}$ における浸炭では、 a_1 点においてフェライト (αFe) 中への炭素の固溶が開始するが、炭素固溶度が極めて小さいため、 a_2 点で飽和する。さらに浸炭が進行すると、 a_2 - a_3 間は αFe とオーステナイト (γFe) との共存状態となり、 αFe の組成は a_2 点、 γFe の組成は a_3 点のままで、 αFe と γFe の存在比が変化して、 γFe の割合が増大する。雰囲気により浸炭性である場合、 a_3 点において αFe は消失して γFe 相のみとなる。浸炭の進行により γFe 中の浸炭量を制御するには、浸炭雰囲気中の浸炭ガスの濃度(または圧力)を制御する必要がある。鋼中の炭素量がついに A_{cm} 線上 a_4 点に達すると γFe 中の炭素量は飽和し、セメントライト (Fe_3C) を生ずる。

図1のFe-C系状態図のように、気相を考慮しない場合について相律により自由度を(2)式により求め、各領域ごとに表1に示す。図1中のIIおよびIIIはそれぞれ αFe および γFe 単相の存在領域であり、自由度は $F=2+1-1=2$ と求められる。すなわち2つの変数が自由に变化させることができることを示している。すなわち温度(T)を $t^{\circ}\text{C}$ としても鉄中の炭素濃度を確定することはできない。一方、固相領域において2相共存状態のIVおよびVの領域では自由度は $F=2+1-2=1$ となる。よって、温度が $t^{\circ}\text{C}$ のときの αFe および γFe 中の炭素濃度は特定の値に決まる。

このように、鋼の浸炭において αFe および γFe 中の炭素濃度を議論し制御するためには気相との平衡を考慮する必要がある。Fe-C系のような温度(T)-組成(x)状態図では不十分である。よって、以下にガス圧力を考慮した圧力(P)-温度(T)-組成(x)状態図を取り上げる。

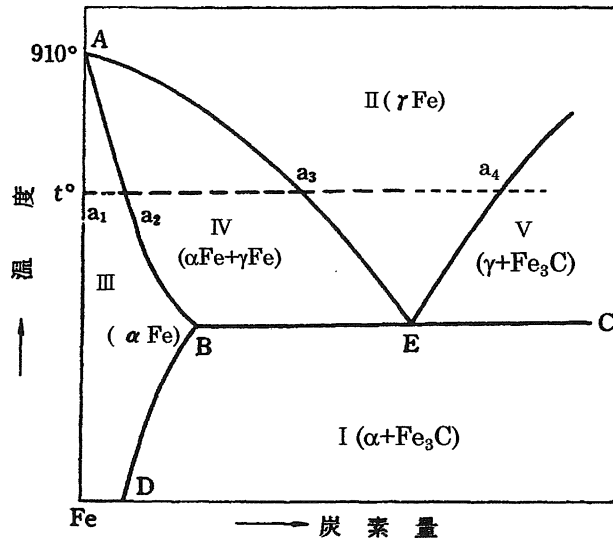


図1 Fe-C系の T - x 模式状態図

表1 Fe-C系における相平行と相律

固相領域	成分 (C)	相の数 (P)	自由度 (F)	変数
II (γ Fe 単相)	2	1 (γ Fe)	2	T (温度) x (炭素濃度)
III (α Fe 単相)	2	1 (α Fe)	2	T (温度) x (炭素濃度)
IV (α - γ 2 相共存)	2	2 (α Fe+ γ Fe)	1	T (温度)
V (γ -Fe ₃ C ₂ 相共存)	2	2 (γ Fe+Fe ₃ C)	1	T (温度)

ただし, $F=C+1-P$

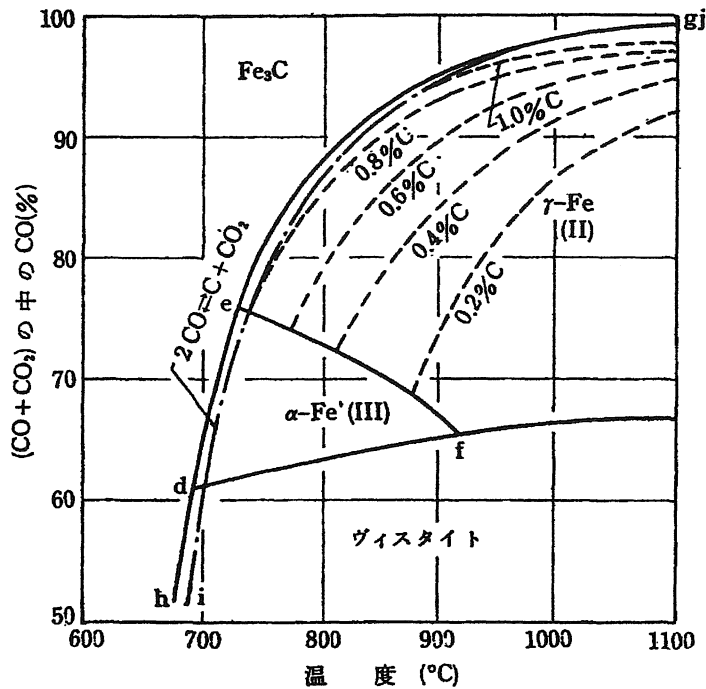


図2 Fe-C-O系のP-T-x平衡図

2.3.3 COガス反応とFe-C-O系P-T-x平衡状態図

Fe-C-O系の浸炭雰囲気の場合、全圧1気圧におけるCO濃度(P)-温度(T)-組成(x)状態図を図2^{2,3)}に示す。浸炭は通常、領域II(γ Fe, オーステナイト)およびIII(α Fe, フェライト)において行われる。このような気相を考慮する場合について、自由度を(1)式に

表2 CO ガス浸炭における相平衡と相律

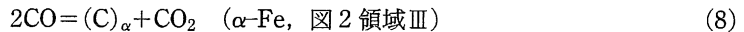
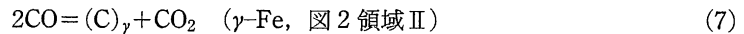
固相領域	成分 (C)	相の数 (P)	自由度 (F)	変数
Ⅱ (γ Fe 単相)	3	$\begin{matrix} 2 \\ \text{(ガス} + \gamma\text{Fe)} \end{matrix}$	3	T (温度) P (全圧) $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$
Ⅲ (α Fe 単相)	3	$\begin{matrix} 2 \\ \text{(ガス} + \alpha\text{Fe)} \end{matrix}$	3	T (温度) P (全圧) $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$
曲線 (e-f) (α - γ 2 相共存)	3	$\begin{matrix} 3 \\ \text{(ガス} + \alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe)} \end{matrix}$	2	T (温度) P (全圧)
曲線 (e-g) (γ -Fe ₃ C 2 相共存)	3	$\begin{matrix} 3 \\ \text{(ガス} + \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C)} \end{matrix}$	2	T (温度) P (全圧)

ただし, $F=C+2-P$

より求め, 各領域ごとに表2に示す.

浸炭過程において, CO ガスが熱解離して生成した原子状 C はオーステナイトまたはフェライト状態の Fe 原子と化学結合し内部へ拡散する.

- (i) γ Fe または α Fe 単相領域 (ⅡまたはⅢ) における平衡
 γ Fe または α Fe 中への浸炭反応は次式で示される.



Fe-C-O は3成分系 ($C=3$), 相の数2 (CO-CO₂ から成る単一ガス相 + γ -Fe, $P=2$) であるから, 自由度 $F=3+2-2=3$ となる. すなわち, 温度 (T), 全圧力 (P), ガスの組成 [$P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$] を定めると, γ -Fe (領域Ⅱ) または α -Fe (領域Ⅲ) における炭素濃度 (x) が決まる.

ただし, 領域Ⅲでは α -Fe 中に固溶 (溶解) する C 濃度が小なので, 炭素量がすぐ飽和に達する.

- (ii) α - γ 2 相共存領域 (曲線 e-f) における平衡

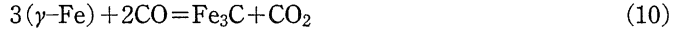
C 濃度が小さな α -Fe にさらに炭素を添加してゆくとオーステナイトへ相変態する. この反応は次式で示される.



この場合, 相の数3 (CO-CO₂ 単一ガス相 + α -Fe + γ -Fe, $P=3$) であるので, 自由度 $F=3+2-3=2$ となる. よって, 温度 (T), 全圧 (P) がきまれば, α -Fe および γ -Fe 中の炭素濃度が決まる.

(iii) $\gamma\text{-Fe}_3\text{C}$ 2相共存領域 (曲線 e-g) における平衡

炭素を多量に固溶する $\gamma\text{-Fe}$ と C をさらに反応させると、炭素量が飽和に達し、より炭素濃度の高いセメンタイト (Fe_3C) が生成する。その反応は次式で表される。



この場合には、温度 (T)、全圧 (P) がきまれば、一定の炭素濃度を持つ $\gamma\text{-Fe}$ から Fe_3C を生じはじめる。

2.3.4 CH_4 ガス反応と Fe-C-H 系 P - T - x 平衡図

Fe-C-H 系の浸炭雰囲気全圧 1 気圧におけるメタンガス (CH_4) 濃度 $[P_{\text{CH}_4}/(P_{\text{CH}_4}+P_{\text{H}_2})]$ - 温度 (T) - 組成 (x) 状態図を図 3^{2,3)} に示す。この場合の自由度を (1) 式により求め、各領域ごとに表 3 に示す。

(i) γFe または αFe 単相領域 (II または III) における平衡

γFe または αFe 中への浸炭反応は次式で示される。

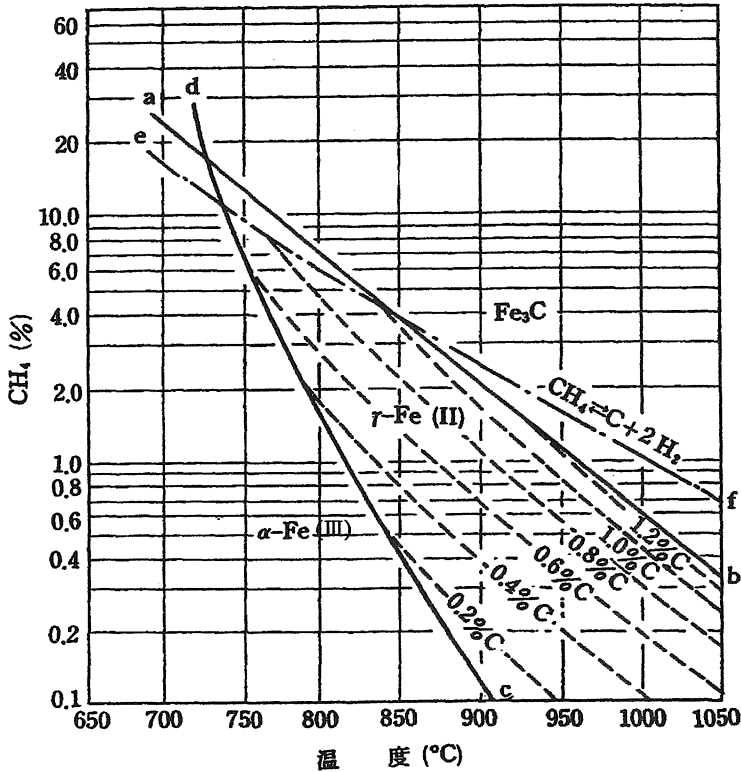
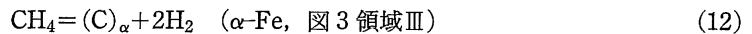
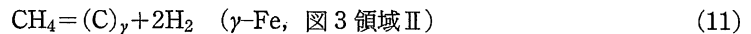


図 3 Fe-C-H 系の P - T - x 平衡図

表3 メタンガス浸炭における相平衡と相律

固相領域	成分 (C)	相の数 (P)	自由度 (F)	変数
II (γ Fe 単相)	3	2 (ガス+ γ Fe)	3	T (温度) P (全圧) $P_{CH_4}/(P_{CH_4}+P_{H_2})$
III (α Fe 単相)	3	2 (ガス+ α Fe)	3	T (温度) P (全圧) $P_{CH_4}/(P_{CH_4}+P_{H_2})$
曲線 (d-c) (α - γ 2 相共存)	3	3 (ガス+ α Fe+ γ Fe)	2	T (温度) P (全圧)
曲線 (a-b) (γ -Fe ₃ C 2 相共存)	3	3 (ガス+ γ Fe+Fe ₃ C)	2	T (温度) P (全圧)

ただし, $F=C+2-P$



この場合, 自由度 $F=3+2-2=3$ となり, 温度 (T), 全圧力 (P), メタンガス濃度 [$P_{CH_4}/(P_{CH_4}+P_{H_2})$] を定めると, γ -Fe または α -Fe 中の炭素濃度 (x) が決まる. ただし, α -Fe 中に固溶する C 濃度が小なので, 炭素量がすぐ飽和に達する.

(ii) α - γ 2 相共存領域 (曲線 d-c) における平衡

Fe-C-H の 3 成分系 ($C=3$) において, 相の数 3 (CH_4 - H_2 単一ガス相+ α -Fe+ γ -Fe, $P=3$) だから, 自由度 $F=3+2-3=2$ となる. α -Fe 中の炭素量が飽和すると, 温度 (T), 全圧 (P) 一定のとき, α -Fe と γ -Fe 中の炭素濃度は変化しないまま, α -Fe の量が減少し, γ -Fe 量が増加して, 最後に γ -Fe のみとなる.

(iii) γ -Fe₃C 2 相共存領域 (曲線 a-b) における平衡

Fe-C-H の 3 成分系 ($C=3$) において, 相の数 3 (CH_4 - H_2 単一ガス相+ γ -Fe+Fe₃C, $P=3$) だから, 自由度 $F=3+2-3=2$ となる. γ -Fe 中の炭素量が飽和すると, 温度 (T), 全圧 (P) 一定のとき, γ -Fe と Fe₃C 中の炭素濃度は変化しないまま, γ -Fe の量が減少し, Fe₃C 量が増加して, 最後に Fe₃C のみとなる.

2.3.5 浸炭プロセスの制御

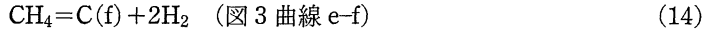
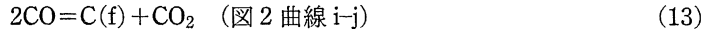
浸炭のプロセス制御パラメータとして浸炭温度と時間, 浸炭剤 (またはガス) 組成, 表面炭素濃度の最適化が重要となる.

(i) 浸炭温度と時間

γ -Fe への直接浸炭には910°C以上で行う必要があり, 浸炭層の厚さおよび浸炭および非浸炭層の組織と関連して設定する必要がある.

(ii) 浸炭剤（またはガス）組成と表面炭素濃度

浸炭の過程における煤の発生は高速浸炭や均一浸炭にとり有害となる。その反応は以下のものであるとされる。



ここで、C(f)は遊離炭素を示す。特に CH₄ 濃度が高いときは、反応が速やかに右に進み、多量の煤を生じる。

2.4 表面炭素の鋼内部への拡散

2.4.1 拡散係数

浸炭により鋼表面に吸着した炭素原子は内部に向かって拡散する。拡散の形態は原子の経路により分類され、一般に(i)表面拡散、(ii)粒界拡散、(iii)粒内拡散がある。粒内拡散はさらに侵入型拡散と置換型拡散に分けられる。表 4 に鉄中の炭素の拡散係数を示す³⁾。炭素の拡散速度は他の金属元素に比較して著しく大きく、拡散機構は侵入型拡散と考えられている。

2.4.2 拡散層の形成

910°C以上で浸炭は γFe への直接浸炭となり、表面から内部に向かって濃度勾配が生じ、この勾配のもとで炭素は内部に拡散して浸炭層が形成される。一方、910°C以下では αFe への浸炭であり、浸炭初期に αFe 浸炭層が形成されるが、αFe 中の炭素濃度が飽和すると αFe から γFe へと相変態し γFe/αFe 界面が発生し、浸炭の進行と共に γFe 層の厚みを増す。

2.4.3 浸炭深さ

一定温度 (T) での浸炭では、浸炭層の厚さ x[cm]は、その温度での拡散係数 D[cm²/s]と浸炭時間 (秒) との半経験的な関係により次式で表されている。

$$x^2=2Dt \quad (15)$$

ここで、x は表面炭素濃度に対し、約32%のところまでの値である³⁾。

表 4 鉄中炭素の拡散係数

温度 (°C)	拡散係数 D (cm ² /d) (m ² /s)	
900 (αFe)	648 × 10 ⁵	750
950 (γFe)	1020	1180
1000	1730	2000
1050	2420	2800
1100	3880	4490

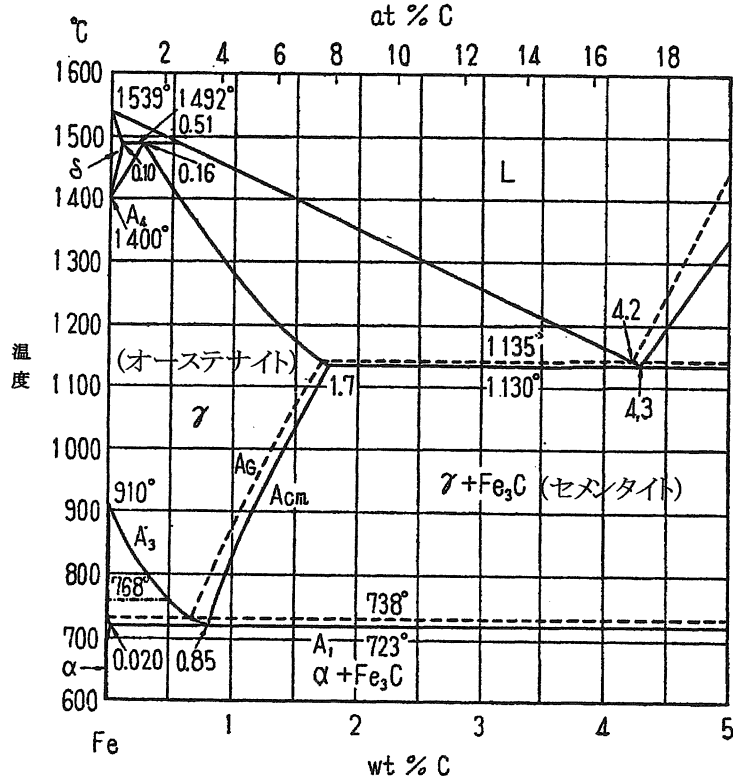


図4 Fe-C系平衡状態図

3. 鋼の熱処理と状態図

3.1 鉄-炭素系状態図

3.1.1 平衡相

Fe-C系状態図は図4に示すように、通常準安定平衡の鉄 (Fe)-セメンタイト (Fe₃C)系 (実線) と最終安定平衡の鉄-黒鉛系 (破線) とについて示される²⁾。鉄炭化物は Fe₃C の他に χ 炭化物 (Fe₂₀C₉) および ε 炭化物 (Fe₂₋₃C) が存在するが、遷移的な相であり、平衡状態図では表せない。各相の結晶学的データを表5に示す。

フェライト (αFe) に対する炭素の固溶量は表6に示す²⁾。オーステナイト (γFe) に対する炭素の固溶量と格子定数の関係は次式で与えられる²⁾。

$$a(20^{\circ}\text{C}) = 3.548 \times 0.045 \times (\text{C}\%) \quad (16)$$

オーステナイトに対する炭素の最大固溶量は1.7~2.0% Cの範囲にある²⁾。

鉄に対する冷却曲線を測定すると、図4の A₂, A₃, A₄ と呼ばれる点において変化が観測

表5 鉄-炭素系における各相の結晶学的データ

相	結晶型	格子定数 Å
α Fe(フェライト)	体心立方	$a=2.86(200^{\circ}\text{C})$
		$a=2.90(800^{\circ}\text{C})$
γ (オーステナイト)	面心立方	$a=3.64(900^{\circ}\text{C})$
		$a=3.67(1300^{\circ}\text{C})$
γ	体心立方	$a=2.93(1435^{\circ}\text{C})$
黒鉛	六方晶	$a=2.46$
		$c=6.78$
Fe_3C (セメントイト)	斜方晶	$a=4.5144$
		$b=5.0787$
		$c=6.7297$
Fe_{20}C_9 (χ 炭化物)	斜方晶	$a=9.04$
		$b=15.66$
		$c=7.92$
Fe_{2-3}C (ϵ 炭化物)	六方晶	$a=2.74$
		$c=4.34$

表6 フェライト中の炭素の固溶量

温度 (°C)	400	500	600	700	720	750	800	850
固溶量 (%)	0.002	0.004	0.010	0.016	0.020	0.016	0.012	0.006

される。これらの点が加熱および冷却曲線から決定されたことを区別するためにそれぞれ c および r の添字をつけて、 A_{c_3} および A_{r_3} と表され、鋼における A_1 点についても図5のように A_{c_1} および A_{r_1} と表される。また、 A_1 における共析変態点0.85% C より低炭素濃度の鋼を亜共析鋼、高炭素濃度の鋼を過共析鋼とよぶ。炭素濃度の異なる鋼について、種々の熱処理温度と状態図の関係をまとめて図6に示す。

3.1.2 結晶粒径

鋼の強度は内部の結晶粒の大きさによって影響を受ける。すなわちオーステナイト粒においては、結晶粒の小さいものは焼入れ性が良く、焼戻後の耐衝撃性が大きい。一方、結晶粒が大きいと焼戻脆性が大きくなる。このようなことから、オーステナイトのみならずフェライトにおいても結晶粒の大きさ（粒度）とその測定法が規定され、表7のように粒度は粒度番号で表されている²⁾。鋼を所定以上の高温に加熱すると結晶粒が成長して粗くなるので注意が必要である。

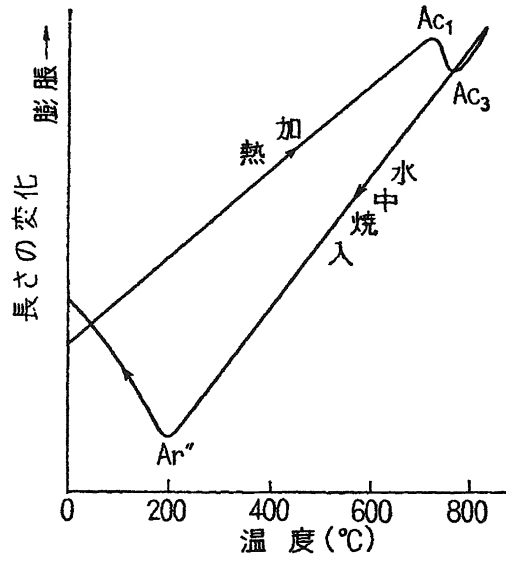


図5 鋼の加熱冷却曲線

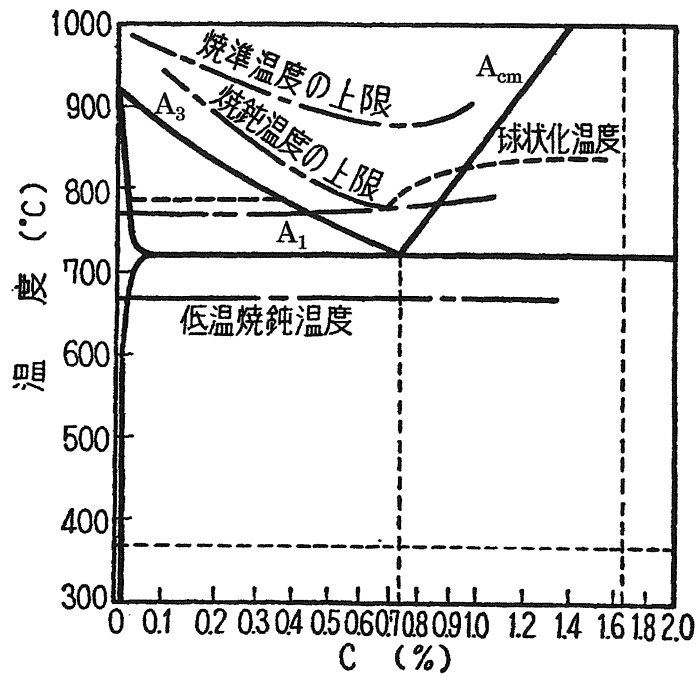


図6 炭素量と熱処理温度との関係

表7 結晶粒の大きさと粒度番号

粒度番号	断面積 1 mm ² 中の 結晶粒数	結晶粒の平均断面積 [mm ²]
4	128	0.0078
5	256	0.0039
6	512	0.00195
7	1024	0.00098
8	2048	0.00049
9	4096	0.000244
10	8192	0.000122

3.2 焼鈍・焼準

焼鈍は一定温度での加熱と、それに引き続くゆっくりとした冷却を意味する。その目的に応じて、完全、中間、軟化、恒温、低温ひずみ取り、球状化、拡散、安定化、再結晶などの言葉をつける。完全焼鈍においては、 A_{c3} （亜共析鋼）および A_{c1} （過共析鋼）の20~30°C高温で加熱して、鋼を軟化させ加工を容易にする。これに対し冷間加工などで硬くなった鋼を単に軟化する目的で600~650°Cに加熱する操作を低温焼鈍という。工具鋼においては、焼鈍による炭化物の球状化が最も重要であり、球状化が不十分な場合には焼入れ焼戻後の切削性能、耐摩耗性および靱性が劣る。

焼準は、鋼を A_{c3} 、または A_{cm} 以上の40~60°C高温で加熱して一様なオーステナイト組織としたのち、大気中で冷却する操作である。

3.3 焼入れ

3.3.1 焼入れと組織

焼入れは平衡状態図の A_1 点 (723°C) における共析変態過程に関係する技術である。この相変態の過程を冷却速度によって分類すると以下の3つに分かれる。

(1) A_1 点における平衡相変態

冷却速度が小さく各相が平衡を保って変態が進む場合には、次のような順に組織が変化する。(i)オーステナイト (γFe) からフェライト (αFe) への変態、(ii)過飽和の α 固溶体からセメンタイトが析出、(iii)セメンタイト (Fe_3C) の凝集。

(2) 急冷による A_1 変態の過冷

冷却速度が増すと、上記(iii)におけるセメンタイトの凝集が阻止されて、層状パーライト組織または微細セメンタイトが析出する。なお、 A_{r1} 変態点以下の種々の温度に急冷し、その温度に保持して、変態の開始時間と終了時間との関係を求めた恒温変態図または恒温変態速度曲線については、ここでは省略する。

(3) マルテンサイト変態と組織

冷却速度がさらに増すと、セメンタイトの析出が全く阻止されて、 αFe に炭素が過飽和した中間的な組織（マルテンサイト）になる。

3.3.2 マルテンサイト

マルテンサイトの特徴は以下のようである。

(i) マルテンサイトとは

αFe に炭素が過飽和状態で固溶した状態である。

(ii) マルテンサイト変態

面心立方格子 (γFe) に固溶した炭素の拡散を伴わず (無拡散変態), そのままの組成で γFe から αFe へ変態する途中の中間状態の体心正方格子になる。

(iii) マルテンサイトの結晶構造

γFe および αFe 格子の関係を図7に示す。これらの関係から体心正方格子のマルテンサイトが γFe および αFe 格子の中間状態であることがわかる。

(iv) 変態と変態点の名称

A_r' (A_r 変態が過冷)

A_r'' (マルテンサイトが生ずる変態, 図5)

M_s 点 (マルテンサイト変態 A_r'' の開始点)

M_f 点 (マルテンサイト変態 A_r'' の終止点)

これらの関係を図5および8に示す。 M_f 点でマルテンサイト変態は終止するが必ず

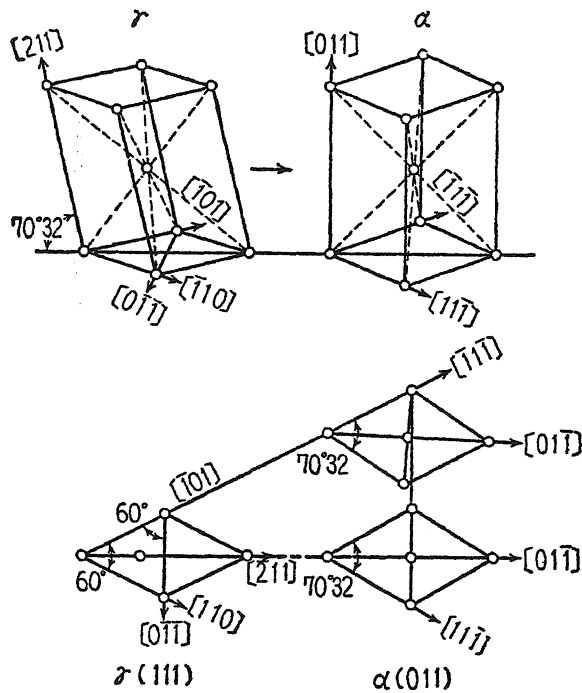


図7 マルテンサイト変態における結晶学的関係

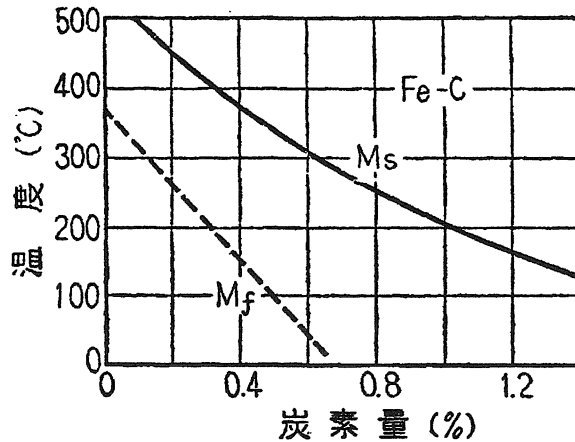


図8 マルテンサイト変態温度

しも完了しないで、オーステナイトは一部そのままの状態で残留する。このような残留オーステナイトは、常温に放置すると徐々に分解するため、時効変形の原因となる。したがって深冷処理による残留オーステナイトのマルテンサイト化が必要である。

(v) 深冷処理 (サブゼロ処理)

室温以下の低温に冷却し、残留オーステナイトをマルテンサイト化する操作である。鋼の焼入れ直後の深冷処理は残留オーステナイトのマルテンサイト化に特に有効である。一方、焼入れ後深冷処理せず常温に放置すると、その後の深冷処理によって残留オーステナイトはすぐには変態を開始せず、その量は室温での保持時間が長いほど多くなる。

(vi) 添加元素の影響

- (a) 0.9% C共析鋼では M_f 点は室温以下となる。
- (b) Co 以外の合金元素がオーステナイトに固溶した場合、 M_s , M_f 点を低下させる。

(vii) 炭素鋼, 合金鋼の焼入れ硬さ

- (a) 焼入れによって生じたマルテンサイト%とマルテンサイト中のC%による。
- (b) 合金元素はマルテンサイト%に影響し、硬さには影響が少ない。
- (c) 変態応力による内部応力の発生し、高炭素鋼では焼き割れの原因となる。そのため焼入れ後に各種熱処理 (マルテンパー, マルクエンチ, など) が必要である。

3.4 鋼の焼戻

3.4.1 焼戻過程

炭素鋼の焼戻に伴う物理的性質の変化を図9に示す。炭素鋼および特殊鋼の焼戻過程と組織変化をまとめて表8に示す。焼戻は以下の4過程から成る。

- (i) 第1過程は ϵ 炭化物 ($Fe_{2-3}C$) の析出。

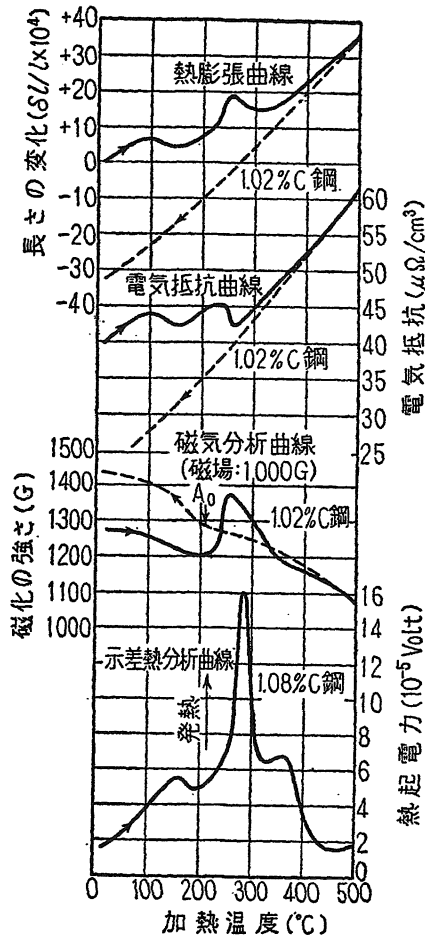


図9 炭素鋼の焼戻による物理的性質の変化

- (ii) 第2過程は残留オーステナイト分解 (0.5% C 以上).
- (iii) 第3過程で θ 炭化物 (Fe_3C) が析出する. 第1~3過程は炭素鋼および特殊鋼において共通の現象である.
- (iv) 第4過程においては, 合金元素の効果が顕著となる. すなわち, (a)炭素鋼では θ 炭化物 (Fe_3C) の凝集・成長と鉄母相の再結晶が起こるのに対し, 特殊鋼では(b)特殊炭化物を生成しない場合, θ 炭化物 (Fe_3C) の凝集・成長と鉄母相および炭化物相中の組成変化が起こり, 焼戻過程が遅延する. この場合, 炭化物相中に固溶する元素として Cr, Mo, W, Mn, V があり, 母相中に移行する元素として Ni, Co, Si がある. また, (c) 特殊炭化物を含有する特殊鋼の焼戻では, 炭化物形成元素 (Cr, Mo, W, Mn, V) の移

表8 鋼の焼戻過程と組織変化

	炭素鋼	特殊鋼 (特殊炭化物を含有せず)	特殊鋼 (特殊炭化物を含有する)
第1過程 (80~200°C)	ε炭化物 (Fe ₂₋₃ C)析出 正方晶鉄		
第2過程 (200~300°C)	残留オーステナイト分解 (0.5%C以上)		
第3過程 (250~400°C)	θ炭化物 (Fe ₃ C)析出 立方晶鉄		
第4過程 (400°C)	θ炭化物 (Fe ₃ C) の凝集・ 成長鉄の再結晶	θ炭化物 (Fe ₃ C) の凝集・ 成長鉄母相および炭化物相 中の組成変化	炭化物形成元素 (Cr, Mo, W, Mn, V) の移動による 特殊炭化物の形成と θ炭化 物 (Fe ₃ C) の消失

表9 合金鋼の焼戻第4過程における炭化物反応

鋼種	炭化物反応
中Cr鋼	(Fe, Cr) ₃ C → (Cr, Fe) ₇ C ₃
高Cr鋼	(Fe, Cr) ₃ C → (Cr, Fe) ₇ C ₃ → (Cr, Fe) ₂₃ C ₆
中Mo鋼	(Fe, Mo) ₃ C → Mo ₂ C
高Mo鋼	(Fe, Mo) ₃ C → Mo ₂ C → (Fe, Mo) ₆ C
高W鋼	(Fe, W) ₃ C → W ₂ C → (Fe, W) ₆ C
V鋼	(Fe, V) ₃ C → V ₄ C ₃
Ti鋼	(Fe, Ti) ₃ C → TiC

動による特殊炭化物が形成され、θ炭化物 (Fe₃C) が消失する。

3.4.2 焼戻過程と炭化物形成

Mo, W, V, Crのような炭化物形成傾向の大きい元素を多量に含有する特殊鋼の場合、焼戻第4過程において特殊炭化物が析出する。すなわち400°C以上になるとこれら元素が移動し、固有の炭化物を形成してθ炭化物 (Fe₃C) が消失する。表9には第4過程における炭化物反応の主なものを示した。ここで、炭化物形成傾向 (能) は次の通りである。

$$Fe < Mn < V < Cr < W \tag{17}$$

さらに、高合金工具鋼の場合、オーステナイトに対する炭化物の固溶量は温度と共に増大し、また炭化物が多い間はオーステナイト粒は粗大化しにくい。そのため焼入れ温度を高くして出来るだけ多く炭化物が溶解させたマルテンサイトをj得て、これを焼戻すと炭化物反応によって特殊炭化物を微細に析出させることができ、これによって耐摩耗性、硬さおよび切削性能を増大させることが出来る。

工具鋼の焼戻硬さ曲線は図10に示すような3種類になる。曲線 (A) は普通の炭素工具鋼

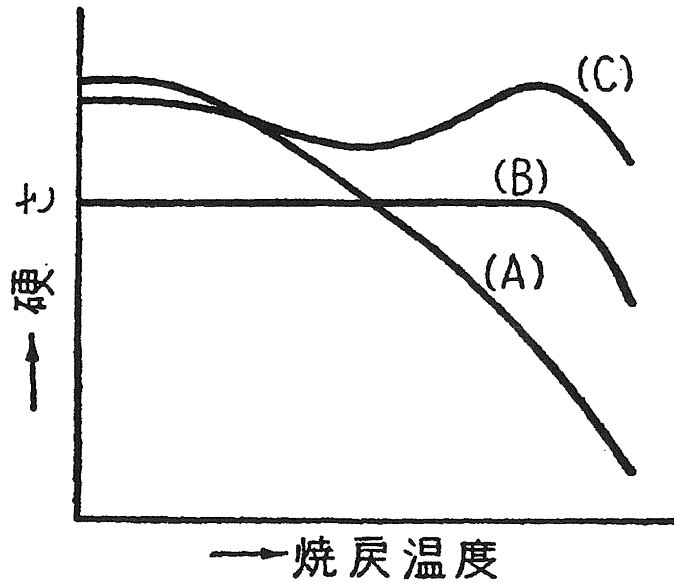


図10 工具鋼における焼戻硬さ曲線

および低合金鋼の焼戻曲線で、焼戻により硬度は低下し、焼戻軟化する。曲線 (B) は一定焼戻温度までは硬さは変化せず、焼戻軟化に対する抵抗が大きく、さらに高温で急激に軟化し、熱間ダイス鋼がこれに属する。曲線 (C) では、ある焼戻温度まではいったん硬さが低下し、再び焼戻し温度の上昇と共に硬さが増加し、ある温度で極大硬さを示し、第2次硬化現象を示す。

図11は高速度鋼に対する焼入れ曲線を示す。高速度鋼の焼鈍状態における平衡炭化物は、 M_6C (Wの複炭化物)、 MC (Vの炭化物) および $M_{23}C_6$ (Cr, Wの複炭化物) の3種であり、 M_6C および MC が未溶解で残存する。第2次硬化現象は平衡炭化物によるものではない。焼戻において、初期には Fe_3C が形成されマルテンサイトは崩壊して硬さは一時低下する。焼戻温度がさらに高くなると、Feよりも炭化物形成傾向の強いW, Moなどが炭化物を作り、第2次硬化現象を示す。この炭化物は最終平衡状態の炭化物ではなく、したがって、この中間状態のものから温度の上昇につれて安定なものに変化してゆき軟化する。

3.4.3 特殊鋼中の残留オーステナイトの焼戻過程

残留オーステナイトの焼戻による分解過程は鋼種により異なり、以下の2通りに分けられる。

- (a) 残留オーステナイトの分解しやすい鋼 (炭素鋼・低合金鋼) の場合、ベイナイト化段階 (250~300°C) で分解が完了し、ベイナイト組織となる。
- (b) 残留オーステナイトの分解しにくい鋼 (合金鋼) の場合、パーライト化段階 (500°C以上) で焼戻ことによって微細なパーライト組織となる。この際、過共析鋼の場合に

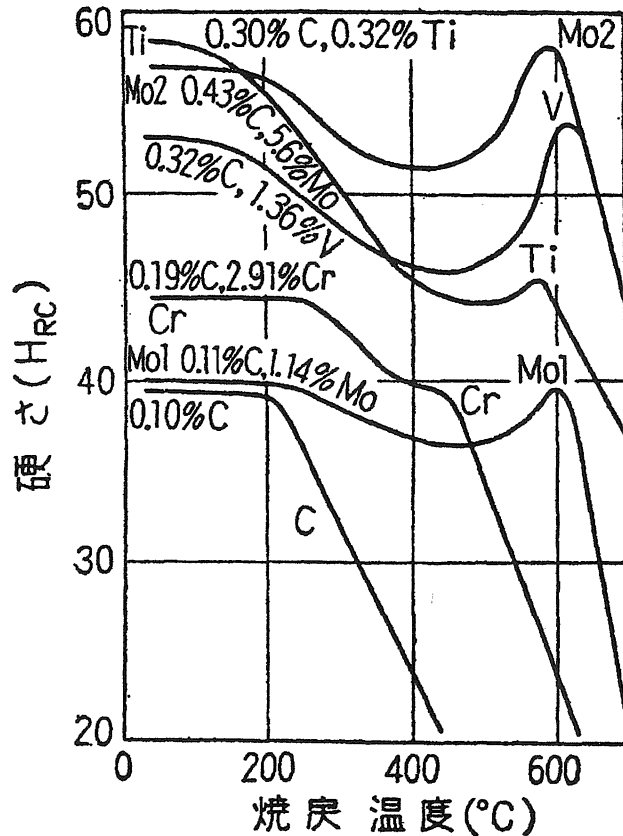


図11 各種の鋼の焼戻による硬さの変化

は、初析炭化物とマルテンサイトが形成され、2次硬化が起こる。

3.4.4 鋼の焼戻し脆性

鋼の焼戻の目的は構造用鋼では炭化物を微細に分散させて、鋼に靱性を与えることにある。また、工具鋼においては、焼入れによって生じた内部応力の解消を目指す。しかし、焼戻条件によっては焼戻脆性と呼ばれ2通りの脆化現象が現れる場合がある。

(1) 低温焼戻し脆性 (500F 脆性) (200~400°C)

低炭素鋼、高炭素鋼、特殊鋼のいかんを問わず起こる。この原因として、(i)炭化物によるへき解、(ii)残留オーステナイトの内部歪の増加、(iii)鋼中の窒素が窒化物として析出、などの諸説がある。

(2) 高温焼戻し脆性 (450°C以上)

強靱鋼 (Ni-Cr 鋼, Mn-Cr 鋼, 構造用特殊鋼) に起こる現象で、原因は明らかではないが、(i)炭化物の析出、(ii)窒化物の析出、(iii)結晶粒界における偏析、などが考えられ

表10 鋼の焼戻における合金元素の役割

焼戻抵抗を増加する元素	Mo, W, Cr, Mn, Si, Co
特殊炭化物を析出することによって2次硬化を示す元素（析出する炭化物）	Mo (Mo_2C), W (W_2C), V (V_4C_3), Ti (TiC)
残留オーステナイト量を増加し、マルテンサイト化による2次硬化を助長する元素	Cr, Mn, Ni
高温焼戻脆性を軽減する元素	Mo, W
高温焼戻脆性を助長する元素	P, Cr, Mn, Ni

ている。

3.4.5 鋼の諸性質におよぼす合金元素の影響

鋼中の合金元素の炭化物形成傾向は式(17)のような関係にあることが知られている。ここでは、これら合金元素の役割をまとめて表10に示す。

(1) クロム

- (i) 焼戻状態で炭化物中に入り、フェライトには少量残存。
- (ii) 炭化物の種類, $\theta[(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}]$, $\varepsilon[(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3]$, $\eta[(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6]$ 。
- (iii) Crに富む炭化物は Fe_3C より耐磨耗性が大きいいため構造用鋼, 工具鋼, 軸受鋼, ステンレス鋼, 耐食合金, 耐熱合金に用いられる。

(2) マンガン

- (i) 鋼の脱酸剤および脱S剤として製鋼時に使用される。
- (ii) $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ は耐磨耗性を向上しない。
- (iii) MnSの存在で切削性が向上することから快削鋼に使用。

(3) モリブデン

- (i) 鉄中に固溶してフェライトを強化する。
- (ii) 焼入れ時効効果が顕著 ($H_{RC} > 60$) である。
- (iii) 焼入れ性の改善が顕著である。
- (iv) 焼戻に対する抵抗性がある。
- (v) 焼戻脆性の防止に効果があることから, 構造用鋼, 工具鋼, Mo高速度鋼, 18-8ステンレス鋼, 耐熱鋼に使用される。

(4) ニッケル

- (i) γ 鉄中には無制限に, α 鉄中には約10%固溶する。
- (ii) フェライトをわずかに強化する。
- (iii) 脆性/延性転移温度を低下させることから低温用鋼に使用される。
- (iv) 炭化物形成能力がない(黒鉛化, 焼戻しに対する抵抗性がない)。
- (v) オーステナイトを残留させることから, 18-8ステンレス鋼に使用される。

(5) バナジウム

- (i) 炭化物を形成しやすい。

- (ii) フェライト強化には効果が小さい。
- (iii) V_4C_3 の分散により、一次結晶粒を微細化、オーステナイト結晶粒の粗大化を防止するため、工具鋼、高速度鋼に用いられる。
- (6) タングステン
 - (i) 鋼に耐熱性を持たせる効果がある（高軟化温度）。
 - (ii) 特殊炭化物による耐摩耗性を与える（時効硬化）ため高温工具鋼、高速度鋼に使用される。
- (7) コバルト
 - (i) 炭化物を形成しない。
 - (ii) フェライト中への炭素の溶解度を増大させる。
 - (iii) 焼戻安定性および高温硬さを増大（切削耐久力の増大）させることから高速度鋼に使用される。
- (8) シリコン
 - (i) A_3 点を上昇（焼入れ性向上）させる。
 - (ii) フェライトを硬化する。
 - (iii) Fe-Si 合金化と炭化物からの Si の離脱により、焼戻しに対する抵抗性をもたせるため、超高抗張力鋼、耐熱鋼、耐食鋼に使用される。

4. 浸炭鋼の熱処理

4.1 浸炭鋼の熱処理

鋼の所要部分の高炭素化とその後の焼入れによる硬化をはかる。そのために必要な熱処理を以下に示すと共に、予備的熱処理後の熱処理プロセスを図12に示す。

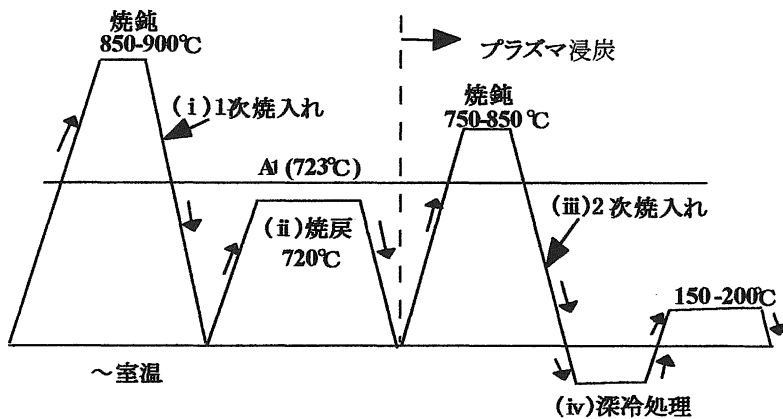


図12 浸炭部品の熱処理

(1) 予備的熱処理

(i) 焼準・変態点以下での焼鈍・歪取り焼鈍

複雑な形状の部品の浸炭および焼入れを行うため、歪の発生を最小化する必要がある。歪を除去する。

(ii) 浸炭終了後の徐冷

焼入れ後は硬く加工が困難となるため焼入れ前の機械加工を行っておく。

(iii) 浸炭終了部品の焼鈍軟化（変態点以下）

残留オーステナイトの変態を完了させ、炭化物の球状化を目的とする。

(2) 浸炭部品の熱処理（図12）

(i) 第1次焼入れ（ガス浸炭，急冷の場合には省略可能）

(a) 焼入れ温度850～900℃。

(b) 非浸炭部オーステナイト結晶粒を微細化（粒度番号7）する。

(c) 浸炭層内初析網目状セメンタイト組織を破壊する。

(ii) 焼戻および炭化物の球状化

(a) 高炭素領域に耐磨耗性の付与を目的とする。

(b) A_1 温度よりやや低い温度で焼鈍する。

(iii) 第2次焼入れ（ガス浸炭，急冷の場合には，昇温が(ii)をかねる）

(a) 焼入れ温度750～850℃。

(b) 浸炭層を A_1 点よりやや上から焼入れる。

(c) 非浸炭部を（ A_1 ～ A_3 の中間）から焼入れる。

(iv) 深冷処理

(a) 残留オーステナイトをマルテンサイト化する。

(v) 低温度焼戻

(a) 焼入れによる巨視的内部応力の除去。

(b) 焼戻温度150～200℃。

4.2 浸炭鋼の条件

(i) 非浸炭部は焼入れによってあまり硬化しない（炭素量0.2%以下の鋼種）。

(ii) 浸炭部は焼入れ硬度高く，耐磨耗性良好である（合金鋼）。

(iii) オーステナイト結晶粒が粗大化しない（粒度番号7以上）。

(iv) 表面切り欠き効果の原因となる非金属介在物が少ない（清浄鋼）。

4.3 浸炭鋼の種類

(1) 浸炭用炭素鋼

0.12%C以下の低炭素鋼を用いる。その際 Si, P, S は低含有量が望ましい。

(2) 浸炭用合金鋼（特殊元素の添加）

浸炭層および非浸炭層の改良を目指す鋼種がありそれらを以下に示す。

- (i) 浸炭層改良型
 - (a) 耐摩耗性の向上を目的とし、焼入れ組織中に粒状炭化物を形成する。
 - (例) Cr 浸炭鋼 (0.9~1.2%Cr)
 - Cr-Mo 鋼 (0.9~1.2%Cr, 0.15~0.30%Mo)
 - (b) 網目状セメンタイトを形成せず、オーステナイト結晶粒を粗大化しない。
 - (例) Ni 浸炭鋼 (0.4~4.5%Ni)
- (ii) 非浸炭部の強度と靱性の向上および焼入れ性の改良を目指す (Ni 浸炭鋼非浸炭部の材質改善と焼入れ性改良)。
 - (例) Ni-Cr 鋼 (2.0~3.5%Ni, 0.25~3.5%Cr)
 - Ni-Cr-Mo 鋼 (0.4~4.5%Ni, 0.4~1.0%Cr, 0.15~0.30%Mo)
- (3) 高合金工具鋼 (非浸炭鋼)

高合金工具鋼の中から低炭素の鋼種をえらび、それらの浸炭の可能性を以下に示す。

 - (i) 未溶解炭化物によるオーステナイト結晶粒の粗大化を防止する。
 - (ii) 高温からの焼入れ焼戻による微細炭化物の析出により、高硬度、耐摩耗性および切削性能の増大を達成する。
 - (iii) 高炭素高クロム冷間ダイス鋼 (表11) の標準組織 (図13)⁵⁾をもとに組織を調べ、機械的強度との相関を検討する。図14には焼入れおよび焼戻温度と硬さの関係を示す。

5. プラズマ浸炭

5.1 プラズマ浸炭

プラズマ浸炭はメタンガス (CH₄) やプロパンガス (C₃H₈) など炭化水素系ガスのグロー放電プラズマ中で発生した炭素イオン (ラジカル) を処理部品表面に衝突させ、基材表面から炭素を侵入拡散させる点に特徴がある。鉄鋼材料に対する浸炭の模式図を図15に示す^{1,6)}。炭化水素系ガスプラズマ中で発生した炭素ラジカルは、陰極付近での電位降下によって加速され、大きな運動エネルギーを付与されて基材表面に衝突する。その際基材表面で生じる浸炭反応の詳細については解明されていないが、炭素ラジカルの発生、表面吸着、内部への拡散によると考えられ次式のように表わすことができる。

表11 高炭素高クロム冷間ダイス鋼の組成

規格	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	P	S
SKD1	1.80~ 2.40	0.40以下	0.60以下	12.00~ 15.00	—	—	—	0.025以下	0.025以下
SKD11	1.40~ 1.60	0.40以下	0.50以下	11.00~ 13.00	0.80~ 1.20	—	0.20~ 0.50	0.030以下	0.030以下
SKD2	1.80~ 2.20	0.40以下	0.60以下	12.00~ 15.00	—	2.50~ 3.50	—	0.030以下	0.030以下

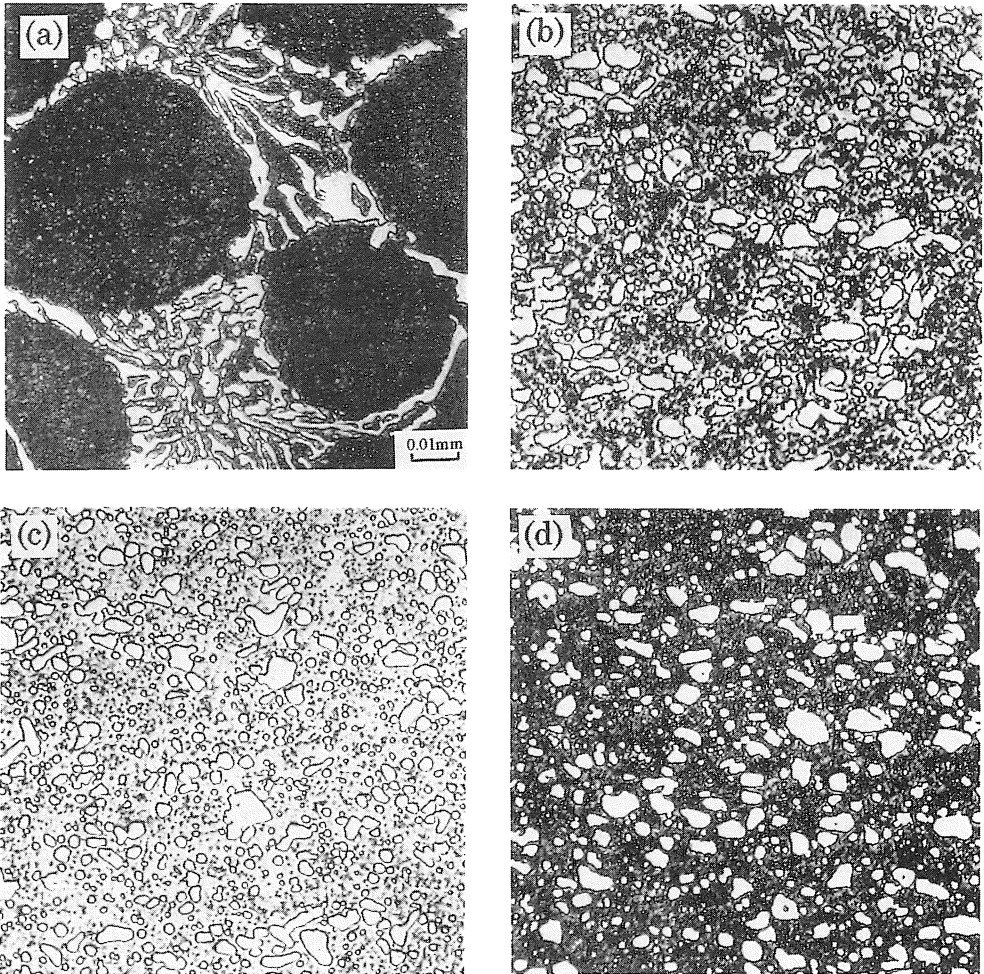


図13 高炭素高クロム鋼 (SKD1) の標準組織.

腐食条件: 5%ナイトル, 5 sec.

(a) 鑄造組織, 熱処理条件: 鑄造のまま.

組織: 白い相は共晶炭化物 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, 黒地: 初晶オーステナイトが共析変態 $[\gamma \rightarrow \alpha + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3]$ した組織.

(b) 焼鈍組織, 熱処理条件: 鍛造後, 900°C にて焼鈍.

組織: 白い粒は鍛造によって球状化した $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, 基地: 共析組織 $[\alpha + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3]$.

(c) 焼入組織, 熱処理条件: 1000°C から油焼入.

組織: 白い粒は焼入温度における未溶解炭化物 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, 基地: マルテンサイト.

(d) 焼戻組織, 熱処理条件: 1000°C から油焼入れ後 200°C で焼戻.

組織: 白い粒は $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, 基地: 焼戻されて ϵ 炭化物の析出したマルテンサイト.

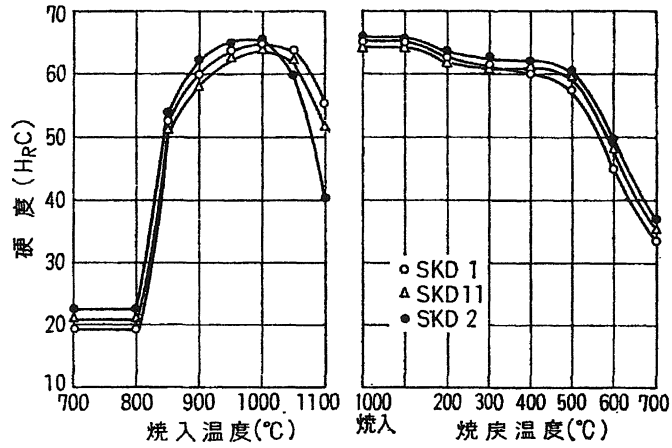


図14 SKD1 (高炭素高クロム冷間ダイス鋼) における焼入れ・焼戻温度と硬度との関係

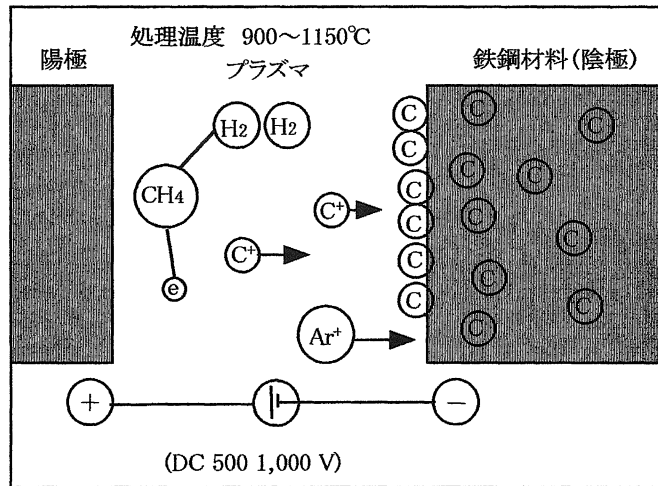


図15 プラズマ浸炭における反応機構



ただし、C*は炭素ラジカルを示す。

5.2 プラズマ浸炭処理工程

実際のプラズマ浸炭処理は図16の様に以下の工程から成る¹⁾。

- (1) 真空中での処理品の加熱（処理温度900～1100°C）。
- (2) Ar ガスプラズマ中でのイオンボンバードを利用した処理品表面のクリーニング。
- (3) CH₄ ガスプラズマ中での浸炭処理。
- (4) 表面炭素濃度調整のための真空中での加熱・拡散処理。
- (5) N₂ ガスあるいは油を冷媒として処理品を急冷する焼入れ処理。この場合浸炭後の急冷により初析オーステナイト網の回避が可能となる。

上記プラズマ浸炭プロセスにおいて、プラズマの診断と制御はこれからの技術課題であり、1997通産省地域コンソーシアム研究開発事業におけるプロジェクト「In-situ 制御によるプラズマ利用表皮処理プロセスの開発¹⁾」において、分光エリプソメトリーによる浸炭鋼基板表面のその場（In-situ）観測⁷⁾が、浸炭過程の詳細な情報を提供して、最適浸炭条件の決定とその下での安定操業を可能にするものと期待される。

今後のプラズマ浸炭に関する研究成果の事業化にむけての課題は以下のような点にあると思われる。

- (1) プラズマ浸炭処理に適する鋼種および工業製品の開発。
- (2) 実用プラズマ浸炭処理装置の製造。
- (3) 各処理過程で排出されるガスの無害化と再循環。

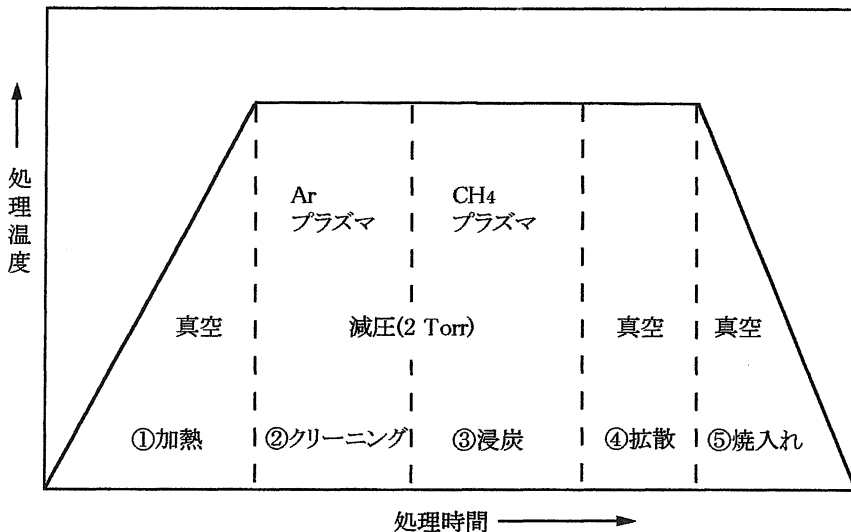


図16 プラズマ浸炭の工程

6. お わ り に

島根の地は、弥生時代すなわち約2000年前から今日まで、金属に関する技術では継続して最先端を走ってきたと言える。すなわち、青銅器については、神庭荒神谷遺跡から発掘された358本の銅剣、また、加茂岩倉遺跡から発掘された39個の銅鐸は、その数の多さとともに、現代の技術で容易に再現できない技術的なすばらしさで人々を驚かせた。銀については、16世紀から17世紀にかけて、石見銀山で発掘・製錬された大量の銀が当時の世界の経済に大きな影響を与えた。また、鉄については、やまたのおろちの伝説に登場するのをはじめとし、中世の末から明治の中頃までは、日本の製鉄の50%以上が奥出雲で作られた。そして、今日もその伝統の延長上に、安来地区で高級特殊鋼が製造され、最先端の高品質金属材料については、世界的にも大きなシェアを占めている。

一方、21世紀を目前に控え、産業はきびしい自己改革を迫られている。すなわち、資源・エネルギーの制約の中で、許容される環境へのインパクトの範囲内で、多様化する種々のニーズに経済的に応えてゆくというむつかしい課題を乗り越えられた産業のみが21世紀に生き延び、発展できるということである。著者ら、宍道湖・中海コンソーシアムが鉄鋼材料をとりあげ、プラズマ浸炭とその高度制御技術に着眼したのは、これら歴史の必然性によるものといえる。本解説は鋼の浸炭に関する基礎的知識の把握に努めることを目的としており、新しいプラズマ利用浸炭プロセス開発に役立つならば、大変幸いである。

最後に、本解説を取りまとめるにあたり総合理工学部材料プロセス工学科 片山裕之教授に有益な議論を頂いた。また、本解説は主として金属便覧²⁾および新制金属講座³⁾を参考にした。記して関係各位に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 平成9年度地域コンソーシアム研究開発事業「地域コンソーシアムエネルギー分野」「In-situ 制御によるプラズマ利用表皮処理システムの開発」(第1年度) 成果報告書, (新エネルギー・産業技術総合開発機構, 1998).
- 2) 日本金属学会編: 金属便覧, (丸善, 1960), p. 283.
- 3) 門間改三, 矢島悦次郎: 新制金属講座, 新版材料編, 鉄鋼Ⅲ, (日本金属学会, 1967), p. 281.
- 4) 飯田修一訳: 技術者のための固体物理 (M. J. Sinnott 著), (丸善, 1962), p. 59.
- 5) 佐藤知雄編: 鉄鋼の顕微鏡写真と解説, (丸善, 1963), p. 152.
- 6) W. Rembges, J. Luhr: *Proc. Conf. on Ion Nitriding and Ion Carburizing*, (American Society for Metals, 1989), p. 235.
- 7) 森谷明弘, 北村寿宏: 島根大学総合理工学部紀要, シリーズ A, Vol. 31, (1998), 139.