

真空浸炭におけるリアルタイム制御技術の確立に向けて

*Attempt to Construct Real-Time Control System
of Vacuum Carburizing*

石神 逸男* 水越 朋之** 横山 雄二郎**
Itsuo Ishigami Tomoyuki Mizukoshi Yujiro Yokoyama

星野 英光** 三浦 健一*** 浦谷 文博****
Hideaki Hoshino Ken'ichi Miura Fumihito Uratani

(2002年7月17日 受理)

キーワード：真空浸炭，解析モデル，数値解析，リアルタイム制御，処理条件設定方法，熱処理線図

1. はじめに

真空加熱された炉内に炭化水素系のガスを直接導入して浸炭を行う真空浸炭法は，変成炉を必要としない，迅速浸炭が可能である，粒界酸化を生じないなど，従来のガス浸炭法にくらべて多くの優位点を有している¹⁾²⁾。この技術は20数年前にアメリカで開発され，当初は画期的な浸炭プロセスとして注目を集めたにもかかわらず，それ以降は，とくにわが国では期待したほどの進展は見られなかった。それにはいくつかの理由が考えられる。例えば，設備費が相対的に高いことや煤の析出など技術上の未解決点が残されていたことなどがあげられる。しかし近年の環境・資源問題への関心の高まりを背景として，大気汚染防止や省エネルギー・省資源にきわめて有効な技術として急速に見直されつつある。しかも自動車産業界などにおいて採用が検討されはじめたことや，上記の技術的問題の改良が大きく進んだこともあり，真空浸炭技術に対する導入意欲はかつてないほどの高まりを見せている。

ところで，筆者らは真空浸炭およびガス浸炭の挙動を忠実に表す解析モデルを考案し，それによる解析結果と制御機器を連結させることによって炭素濃度分布を監視指標としたリアルタイム制御システムを構築することと，新しい浸炭プロセスや熱処理線図を開発する際の支援システムを確立することを視野に置いて研究を行ってきた。本稿では，それらの取り組みのうち真空浸炭を取り上げて，これまでの経過とこれからの展開・計画について紹介する。

なお，第52回（平成13年度春季）日本熱処理技術協会講演大会では，「新しい浸炭技術—真空浸炭を中心に」と題した特別セッションにおいて，真空浸炭炉の開発を行っている国内各企業から，最新の技術開発動向を知るのに有益な報告が多数あった。一読されることをお奨めしたい。

2. 解析プロセス

図1に真空浸炭挙動を表す解析モデルを確立するためのプロセスとそのモデルを利用してどのような応用・展開を図ってきたかをフローシートで示した。解析モデルについては後述するが(3章(2)節参照)，それを用いて数値計算を行うには浸炭反応における境界条件を与える必要があり，それにはまず浸炭反応挙動を知らなくてはならない。また数値計算に投

* 材料技術部

** 材料技術部金属材料グループ

*** 材料技術部金属表面改質グループ

**** 評価技術部

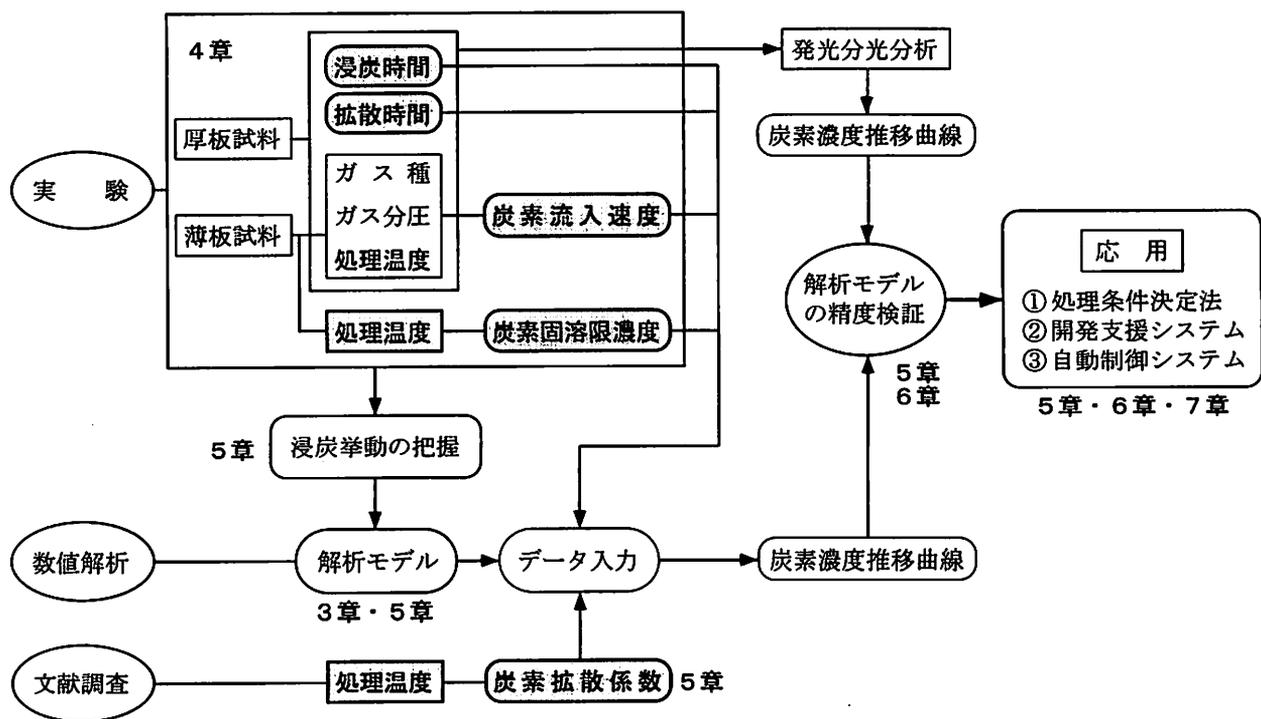


図1 真空浸炭における解析モデルの確立とその応用のプロセスの流れ

入するデータのうち炭素拡散係数は文献から引用し、それ以外は実験によって求めた。図1では解析に必要なデータをハッチングで示している。実際の作業では処理温度、時間、ガス種およびガス圧力などのプロセスパラメータを制御することによって処理を行うことになるが、解析モデルでは、処理温度 T は炭素固溶限 C_{sat} および炭素拡散係数 D に、またガス種、ガス圧力および処理温度 T は炭素流入速度 F に総括された形で計算に用いている。

3. 解析モデル

浸炭挙動を正確に解析するには、鋼を雰囲気中に長時間置いたときに最終的に到達する状態を予測するための平衡論と、時間経過とともにその平衡状態（定常状態）に移行する際の速さを知るための速度論とを利用する必要がある。真空浸炭の制御はガス浸炭にくらべて速度論に依存する割合が非常に大きい。この章では、速度論の解析で重要な“律速段階（支配過程）”ということについて簡単に述べた後、浸炭モデルの説明をする。

(1) 浸炭反応の律速段階

ある反応が連続した過程 $S_1 \sim S_n$ を通じて行われるとき、その反応の速度はもっとも速度の遅い過程によって決まる。その状態を“律速される”または“支配される”，またその過程を律速段階などと表現する。律速段階は一つとはかぎらず、複数の過程

が律速段階となる場合もある。このときは混合律速とよばれる。また時間の経過とともに律速段階が過程 S_i から過程 S_j へと移ることもある。いずれにしても反応全体の速度は律速段階に支配されており、全体の速度を大きくするには律速段階での速度を大きくすることが有効な手段となる。ガスを用いた浸炭における炭素輸送は次のような過程を経て行われる³⁾。

- ① ガス雰囲気中の化学反応
- ② 境界膜内での浸炭ガスの鋼表面への拡散ならびに生成ガスの鋼表面から雰囲気中への拡散
- ③ 鋼表面での浸炭ガスと鋼との化学反応
- ④ 鋼表面から鋼内部への炭素の拡散
- ⑤ 鋼内部での化学反応（例えば、炭化物形成などをともなった反応拡散）

上記のいずれが律速段階であるかを知るには、表面炭素濃度、ある特定の炭素濃度を示す深さおよび炭素が雰囲気から鋼へ流入する速度などの時間依存性、温度依存性および反応ガス圧力依存性などを調べればよい。具体的な方法は5章で述べる。

(2) 浸炭モデル

浸炭は炭素が雰囲気中から鋼中へ流入する物質移動現象としてとらえることができる。それを数式で表現してみる。ただし、ここでは浸炭法の種類に関係なく、一般化した形で説明する。それによって真空浸炭法と他の浸炭法とでは何が同じで、何が違うのかがよりいっそう明確になると考えるからである。

まず鋼中における炭素の拡散現象はフィックの第

2 法則で表される。

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

ここで C は鋼表面からの距離 x の位置における炭素濃度、 t は時間、 D は炭素の拡散係数である。

次に、浸炭開始直前の状態（初期条件）は $t=0$ において、すべての x について $C=C_0$ (2) である。ただし C_0 は鋼母材の炭素濃度である。

最後に、雰囲気鋼と接する境界での状況（境界条件）は、炭素が雰囲気から鋼中へ流入する速度（炭素流入速度）を F とするとき、次式で表される。

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x=0 \quad (3)$$

上記のうち拡散方程式 (1) は、炭化物形成をともしないような浸炭でないかぎり、いかなる浸炭方式でも同じ表現が使われる。また浸炭期の初期条件 (2) はすべての方式に共通することである。

これに対して、境界条件 (3) はそれぞれの浸炭の方式に応じてもっと具体的な表現で与えなくてはならない。すなわち浸炭方式が異なるということは、炭素が雰囲気から鋼へ流入する状況、つまり浸炭反応挙動が異なるということにほかならない。したがって浸炭方式に応じて境界条件 (3) の F をいろいろと表現することが必要となる。場合によっては式 (3) とは表現がまったく異なることもある。例えば、炭素流入速度 F が極度に大きいときには、表面炭素濃度は瞬時にして鋼の炭素固溶限 C_{sat} に達し、その後もその状態が維持されるであろうから、次式のように表現できる。

$$C = C_{sat}, \quad x=0 \quad (4)$$

一方、浸炭後の拡散期については、鋼中の炭素拡散は浸炭期と同じ式 (1) で表され、初期条件には浸炭期最後の濃度分布を用いればよい。また境界条件も式 (3) であるが、例えば真空中で拡散させる場合、炭素の出入りがないとすれば $F=0$ だから、次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3a)$$

4. 実験

(1) 浸炭および拡散処理

装置の概略を図 2 に示す⁴⁾。反応管には石英管を用いた。試片を取り付けた後、中間扉を閉じ、加熱室のみを 0.13 Pa 以下まで排気してから、所定温度まで加熱した。その温度で 0.6 ks 間均熱を行った後、

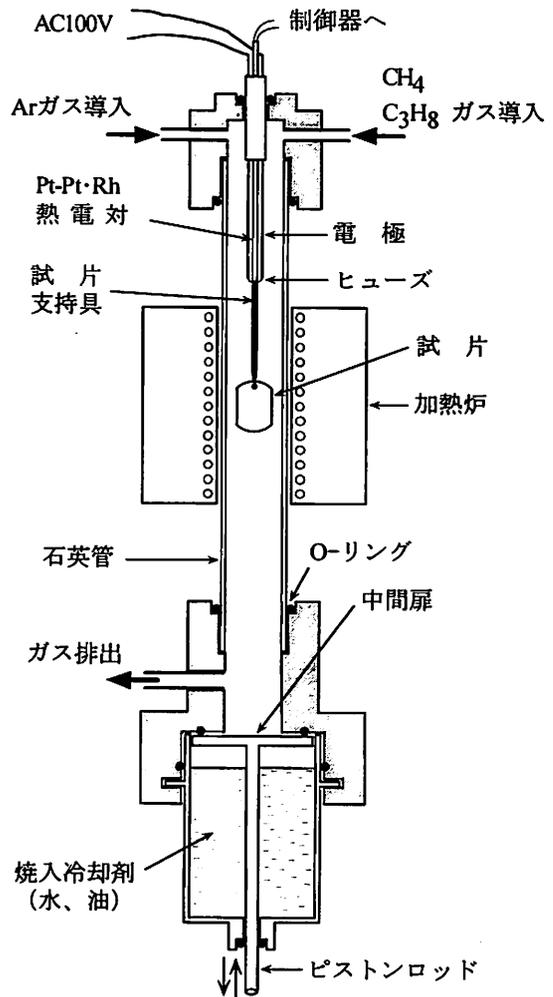


図 2 真空浸炭装置の模式図

炉内にメタンあるいはプロパンを直接導入して浸炭を行った。その際、ベネット型真空計の水銀柱部分に取り付けた投受光器と反応生成ガスの排出側に設置した電磁バルブとを連動させることによって炉内圧を任意の値に保持できる。処理は飽和値調整法⁵⁾（まず浸炭を行い、その後真空加熱することにより表面炭素濃度を調整する方法）で行った。処理終了後、アルゴンガスによって炉内を大気圧まで復圧し、中間扉を焼入冷却槽底部まで引き下げ、試片を吊り下げたヒューズを溶断することにより、試片を冷却剤（水あるいは油）中へ自然落下させて急冷した。

(2) 炭素濃度分布の決定

炭素濃度分布 ($C-x$ 曲線) は試片表面から順次 20 ~ 100 μm ずつ平面研削し、そのつどスパーク放電発光分光分析を行って求めた。定量化のための検量線は 0.01 ~ 1.69 mass% の炭素濃度を有する 10 種類の炭素鋼および低合金鋼から作成した。この検量線を用いて同じ鋼種の熱処理状態を種々変えた試片で求めた分析値は同一試片の繰り返し分析の精度に近く、浸炭層内の組織変化による分析誤差は生じない

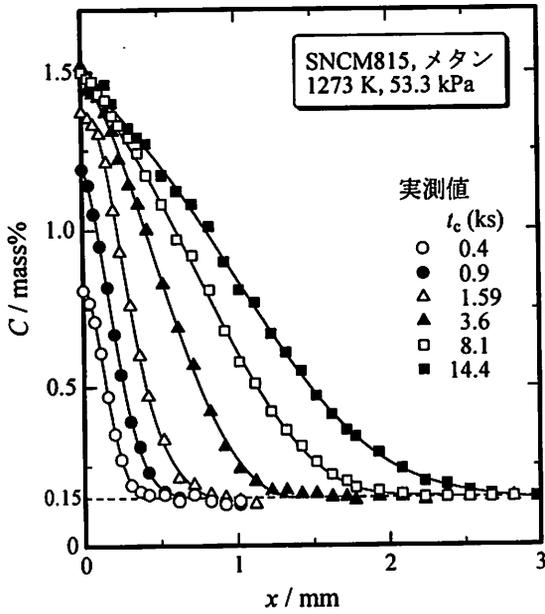


図3 浸炭時間 t_c にもなう炭素濃度分布の変化

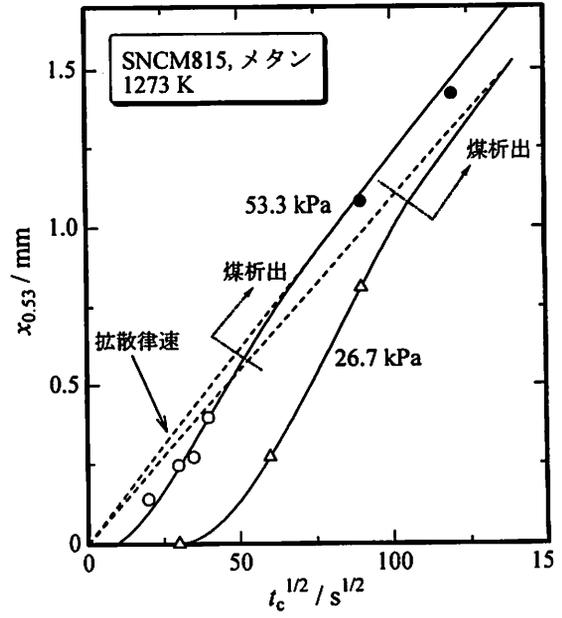


図4 浸炭時間 t_c の平方根と浸炭層深さ $x_{0.53}$ の関係

ものと判断できた⁶⁾。

5. 解析事例

(1) メタンを浸炭ガスとした場合⁴⁾⁷⁾

真空浸炭は高温浸炭が可能で、厚い浸炭層を得るのに適している⁸⁾⁹⁾。そこで結晶粒粗大化抑制効果があるNi, Moを含み、厚い浸炭層を必要とする大型動力伝達部品に供されることが多いSNCM815 ($C_0 = 0.15 \text{ mass\%}$) を用いて浸炭挙動を調べた⁴⁾。図3に温度 1273 K, メタン圧力 53.3 kPa で浸炭したときの浸炭時間 t_c による炭素濃度分布曲線の変化を示す。表面濃度と浸炭深さのいずれも時間とともに増加しているが、表面濃度は炭素固溶限で飽和し、それ以上は増加しなくなる。この段階では鋼表面に煤の析出が起こり、浸炭は鋼中の炭素の拡散によって支配されている。

一方、図3の各曲線において、0.53 mass%を示す深さ $x_{0.53}$ (焼入冷却能も考慮した、実用的な意味での有効硬化層深さの位置での炭素濃度に相当¹⁰⁾) をそのときの浸炭時間 t_c の平方根に対してプロットすると図4となる。浸炭が鋼中の炭素拡散に支配されている(炭素拡散律速の)ときには、図中の各点は原点を通る直線上に位置するはずであるが、表面濃度が固溶限に達するまでの値(図中の白印)はいずれも直線より下側に偏倚しており、この段階では他の支配因子を考えなくてはならない。

ところで、その段階での表面濃度 C_s は次式で近似できる⁴⁾。

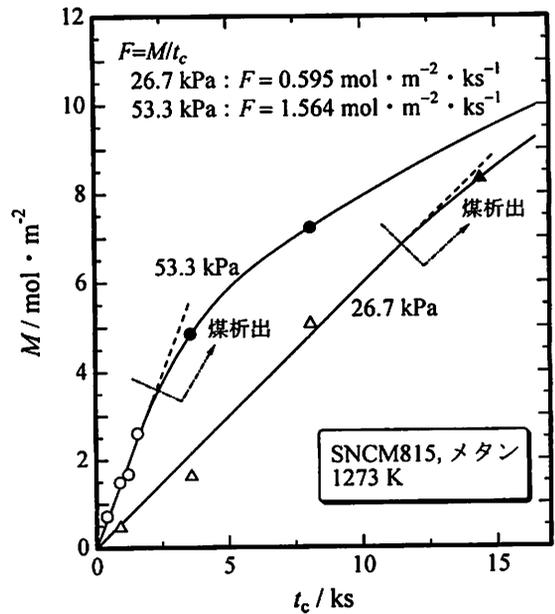


図5 浸炭時間 t_c にもなう炭素流入量 M の変化

$$C_s = kt_c^{1/2} + C_0 \quad (5)$$

C_s が式(5)のように変化するとき、炭素流入量 M は時間 t_c との間に次の関係が導かれる¹¹⁾。

$$M = \frac{1}{2} kt_c (\pi D)^{1/2} \quad (6)$$

すなわち M は t_c に比例して増加することが予想される。そのことは図5に示すように実験的にも確かめられ、この過程では炭素が収支一定の速度 F (図の直線部分の勾配) で流入している。この炭素流入速度 F の温度依存性や圧力依存性から、表面濃度が固溶限に達するまでは鋼とメタンの化学反応が浸炭速

表1 メタンを用いて SNCM815 を真空浸炭したときの諸特性値

T (K)	P_{CH_4} (kPa)	t_c (ks)	C_s (mass%)	k ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1/2}$)	M ($10^4\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	F ($10^5\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	D ($10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
1193	26.7	3.6	0.27	13.1	1.74	4.83	1.72
1193	53.3	3.6	0.37	24.0	2.98	8.28	1.51
1193	53.3	8.1	0.51	26.2	7.05	8.71	1.41
1193	80.0	3.6	0.49	37.1	4.93	13.7	1.73
1233	26.7	3.6	0.43	30.6	5.13	14.3	2.77
1233	53.3	3.6	0.98	90.7	17.7	49.2	3.74
1273	13.3	3.6	0.40	27.3	5.19	14.4	3.55
1273	26.7	0.9	0.53	83.0	4.61	51.3	4.85
1273	26.7	3.6	0.86	77.6	16.1	44.8	4.26
1273	26.7	8.1	1.38	89.0	50.6	62.5	6.28
1273	53.3	0.4	0.81	216	7.17	179	8.74
1273	53.3	0.9	1.19	227	14.9	166	6.77
1273	53.3	1.59	1.37	201	26.4	166	8.73
1313	26.7	3.6	1.52	153	58.1	161	14.2

C_s : 表面炭素濃度, k : 式(5)の係数, M : 炭素流入量, F : 炭素流入速度, D : 式(7)より求めた炭素拡散係数

度を支配していると考えられた⁴⁾。したがって、メタンを用いたときの真空浸炭挙動は次のように表現できる⁴⁾。

まず浸炭開始と同時にメタンと鋼の化学反応によって律速されて炭素が終始一定の速度で鋼中へ流入するが、表面炭素濃度が固溶限に達すると、今度は鋼中の炭素拡散が律速となって浸炭が継続される。

ところで、この実験に関して得られた諸値を表1に一括して示す。表中の D は式(6)を変形した次式から求めたものである。

$$D = \frac{4}{\pi k^2} \left(\frac{M}{t_c} \right)^2 = \frac{4F^2}{\pi k^2} \quad (7)$$

表1の表面濃度 C_s と拡散係数 D の関係を調べると、 D は C_s が高くなるほど大きく算出されている。これは炭素の拡散係数は炭素濃度が高いほど大きいという濃度依存性を反映したものである。真空浸炭法では浸炭時に C_s を固溶限近くまで上昇させ、その後に真空中での拡散処理によって表面濃度と浸炭深さを調整する飽和値調整法がとられている⁵⁾。そのため、炭素拡散係数の濃度依存性が高濃度ほど顕著に現れることを反映して、その影響を大きく受けやすい。したがって精度の高い解析を行うには、この濃度依存性を厳密に考慮しなくてはならない。C.Wellsらは鉄-炭素系において炭素拡散係数の濃度依存性を詳細に調べている¹²⁾。そのデータを回帰分析すると、炭素拡散の頻度因子 D_0 および活性化エネルギー Q は次式で表すことができる。

$$D_0 = (4.725 - 5.374W_C + 1.779W_C^2) \times 10^{-5} \quad (8)$$

$$Q = 154.5 - 21.04W_C - 3.285W_C^2 \quad (9)$$

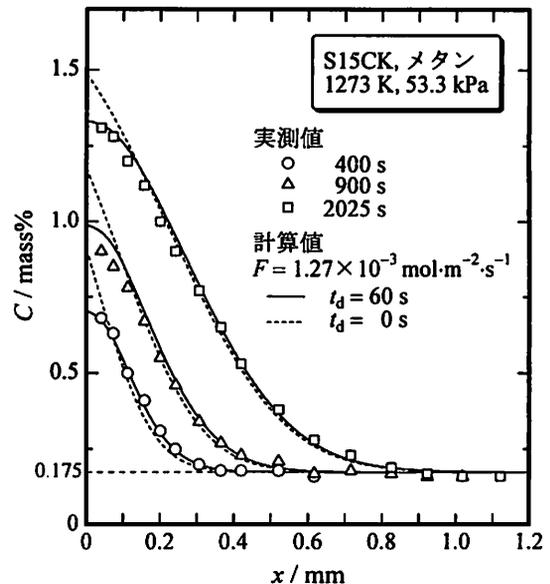


図6 表面反応律速段階における炭素濃度分布の実測値と計算値の比較

ここで D_0 は頻度因子 ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)、 Q は活性化エネルギー ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 W_C は固溶炭素濃度 (mass%) であり、拡散係数 D は次式で与えられる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

以上のことを踏まえて、解析モデルの精度を検証するために、C.Wellsらのデータが適用可能な試料、すなわち合金元素を含まない試料として S15CK ($C_0 = 0.175$ mass%) を用いて浸炭を行った⁷⁾。実測値と計算値を比較した結果を図6に示す。解析には式(1)~(3)を用い、差分近似法によりプログラムを作成し

た。 F は実測値 $1.27 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。実験では浸炭後ただちに油焼入れを行ったので、浸炭後の拡散時間 t_d を 0 s として計算したところ、内部ではよく一致するが、表層ではあまりよい一致を示さなかった (図中の破線)。

その理由として、浸炭時間を延長しても表面濃度 C_s がもはや上昇しなくなったときの C_s 値を炭素固溶限 C_{sat} としたが⁴⁾、それらの値は、浸炭終了後に Ar ガスをバックフィル (backfill) して炉内を大気圧まで復圧させてから、ピストンロッドを引き下げて焼入れを行ったときの表面炭素濃度に等しいとした。しかし、実際には、焼入れの操作に 60 s 前後の時間を要するため、その間に炭素が内方向への拡散を起し、結果として表面炭素濃度は浸炭終了時の濃度よりも低下していることが予想された。そこで薄板試片を表層と中心部の EPMA 分析による濃度の差が認められなくなるまで浸炭し、試片表面に析出した煤などを研削で除去した残りを電量滴定法で分析した値を固溶限とすることにした。意外なことに、それらの値は田中が数多くの報告を整理検討し、もっとも確からしいものとしてまとめた鉄-炭素系状態図¹³⁾の固溶限とほとんど一致した¹⁴⁾。この値を C_{sat} とし、また、意図的な拡散ではないけれども、浸炭終了から焼入れするまでに 60 s 前後を要するので、その間に拡散が起こっているものとして計算を行ったところ、表層部でも実測値と非常によく一致した (図 6 の実線)。したがって本解析法では、実際の状況を正確に把握して、適切なデータを投入すれば、かなり高い精度で解析が行えるものと思われる。

なお図 6 の濃度分布は表面濃度が固溶限に達していない化学反応支配過程でのものであり、試片表面での炭素析出¹⁵⁾は起こっていないと考えられる。

(2) プロパンを浸炭ガスとした場合¹⁴⁾

市販の S15CK ($C_0 = 0.175 \text{ mass\%}$) をプロパン圧力 2.67 kPa 、温度 $1113 \sim 1313 \text{ K}$ で浸炭した後、 0.13 Pa 以下の真空中で拡散を施したときの結果について述べる。

(A) 炭素流入速度 F および浸炭機構の推定

数値解析に不可欠なデータの一つに浸炭反応が鋼中の炭素拡散支配に移行する以前の段階での炭素流入速度 F があげられる。それは試片中に流入する総炭素量 M の経時変化、すなわち、浸炭時間を t_c とするとき、 $F = (\partial M / \partial t_c)$ から決定できる。炭素流入量 M は厚板試片における炭素濃度分布を試片表面から深さ方向に積分しても得られ、浸炭ガスとしてメタンを用いるときには炭素拡散支配に移行するまでの時間が長いため (図 4 参照)、この方法が採用でき

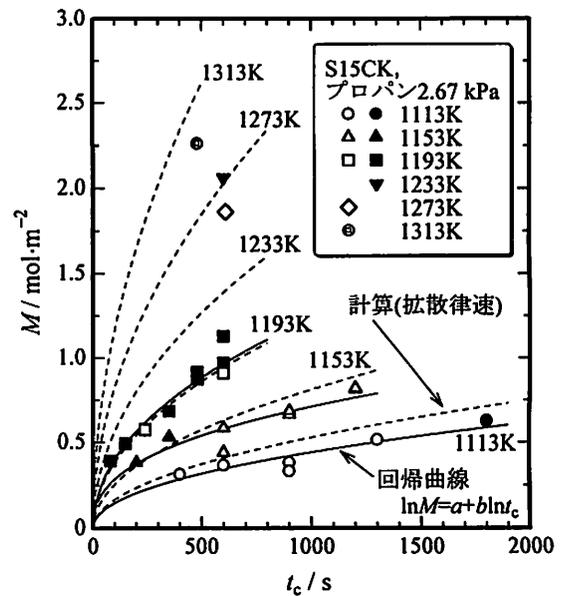


図 7 浸炭時間 t_c にもなる炭素流入量 M の変化
白印は有効値、黒印は無効値

た。例えば、メタンを用いたときには浸炭開始から C_s が C_{sat} に達するまでの間に化学反応支配の過程が明瞭に認められ、そこでは M が t_c に比例して増加した (図 5 参照)⁴⁾。その場合、 F は $M-t_c$ 曲線の傾きで与えられる。しかしながらプロパンを用いたときには化学反応律速の段階が著しく短く、分析 $C-x$ 曲線における十分なプロット数が得にくいため、上記の方法では M の測定が不可能であった。そこで薄板試片に浸炭を施し、その試片全体を電量滴定法で分析することによって M を求めた¹⁴⁾。

図 7 に浸炭時間 t_c と炭素流入量 M の関係を示す。浸炭開始から表面濃度 C_s が C_{sat} に達するまでの間は $(\partial C / \partial x)$ がいくらでも大きくなり得るため、浸炭初期には必ず鋼中の炭素拡散以外の支配過程が存在するはずである。しかし、図 7 に示すように、プロパンを用いた場合はそのような段階がほとんど現れず (直線部分が確認できず)、浸炭開始直後から急速に鋼中の炭素拡散支配へと移行したことが伺える。

ところで、浸炭反応が鋼中の炭素拡散によって支配されているとき、拡散係数 D が濃度依存性を示さない場合には、 M は t_c の平方根に比例する¹⁶⁾。それでは D が濃度依存性を示すときはどうかと言えば、確実に拡散支配が予測される F の値として $10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いて M 値を算出し、それらの経時変化を $M = at_c^b$ の式で近似したところ、 b の値は $1113 \sim 1193 \text{ K}$ において $0.495 \sim 0.498$ と 0.5 に非常に近い値であった。それらを図中の破線で示すが、上記の形の近似式は少なくとも実測値 M の経時変化の傾

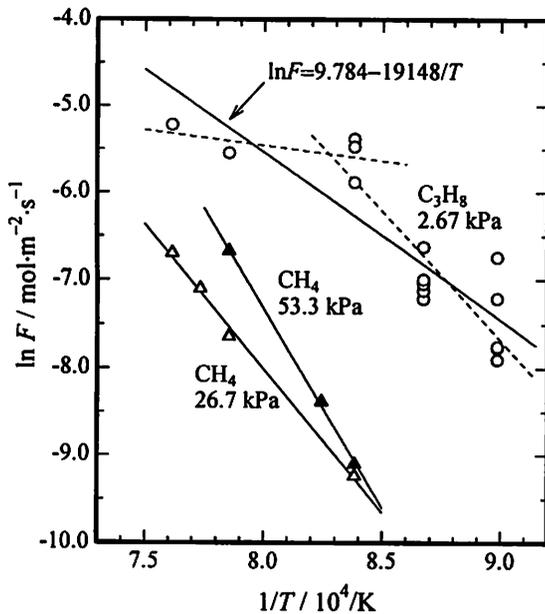


図8 プロパンとメタンを用いたときのS15CKに対する炭素流入速度 F の温度依存性

向を表すことは可能であると思われる。そこで $M = at_c^b$ で近似してみたところ図中の実線のようなになった。ただしそのときの b 値は 1113 K で 0.476, 1153 K で 0.396, 1193 K で 0.486 であり, 0.5 より明らかに小さいと判断される値も得られた。すなわち, 浸炭のごく初期においては鋼中の炭素拡散支配以外の過程が存在するようである。

そこで, プロパンを用いたときの浸炭挙動も, メタンの場合と同様, 表面炭素濃度が固溶限に達するまではある一定の F 値で浸炭が進行し, それ以降は拡散支配に移行するものとして, F 値の推定を試みた。具体的には, 図7の各実測値 M と計算値 M が一致するような F 値を試行錯誤的に求めた。その際, いかにか大きい F 値を投入しても計算値 M が実測値に達しない不合理な場合などもあった。図7ではそのような無効値を黒印で示した。それら以外の実測値から推定された F 値について, 例えば 1193 K において, メタンのときの F 値 $4.83 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (圧力 26.7 kPa) および $8.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (53.3 kPa) ⁷⁾ とくらべると, プロパンでの F 値は圧力が 2.67 kPa と非常に低いにもかかわらず, $2.79 \sim 4.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ とはるかに大きかった。したがって, プロパンによる浸炭では C_s が C_{sat} に達するまでの過程がメタンの場合より著しく短く, すみやかに炭素拡散支配に移行していったと考えられる。

(B) 炭素流入速度 F の推定値の妥当性の吟味

炭素流入速度 F 値の温度依存性を調べた結果を図8に示す。同図にはメタンで得られた結果 ⁷⁾ も併記

したが, その直線の傾きから見かけ上の活性化エネルギーを求めてみると圧力が 26.7, 53.3 kPa のとき, それぞれ 270, 380 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。圧力の低い 26.7 kPa での値はメタンと鉄の化学反応の活性化エネルギー 230 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁷⁾ に近い。ただし 53.3 kPa では過剰な値となっているが, これは芳香族ベンゼン環に属する物質を生じるなどの副反応を併発しているためと思われる ⁴⁾。

一方, プロパンを用いたときの F 値はアレニウス式にはほど遠い傾向を示している。その理由として次の二つが考えられる。

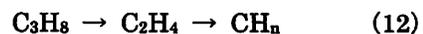
- ① F 値の決定精度そのものが低い。
- ② 温度域によって反応状況が変化している。

まず①について, M 値から F 値を推算するのに用いた解析モデルそのものの精度は図6にも示したようにかなり良好と思われる。ただ浸炭開始から鋼中の炭素拡散支配過程に移行するまでの時間があまりにも短いため, その段階での M 値の経時変化が非常に測定しにくく, 誤差が混入しやすいことは考えられる。

次に②について, J.H.Kaspersma ら ¹⁸⁾ はプロパンと窒素の混合ガス中における鉄箔の浸炭速度に関する実験において 1123 K と 1198 K では反応次数が異なること, また混合ガスの炉内滞留時間が短いときには次式 (11) のような分解が生じていることを分析によって示し, 気相中および気体-固体間の複雑な反応が起こっていることを示唆している。



奥村ら ¹⁹⁾ もプロパンを用いた 1203 K における真空浸炭で四重極質量分析計による分析結果から, H_2 発生をとめないながら, 次のように高級炭化水素から低級炭化水素へと分解する過程を予測している。



(微量で分離不能のため n と表示, $n=1 \sim 4$)

さらに低温域 (783~833 K) では次のような反応によって C_3H_8 も生成するとの報告もある ²⁰⁾。



以上のことから, プロパンを用いたときの F 値が広い温度範囲でアレニウス則を満たすことは本来不合理なことであり, 例えば, 図8の破線で示したような温度域を区分した考察が必要かもしれない。ただ上記のような問題点があるにしても, 解析の汎用性を考えるとき, F を温度の関数として表しておくことはそれなりに有意義なことである。そこで, 式のもつ意味はともかくとして, あえてアレニウス近似を行ったところ次式が得られた。

$$\ln F = 9.784 - 19148/T \quad (14)$$

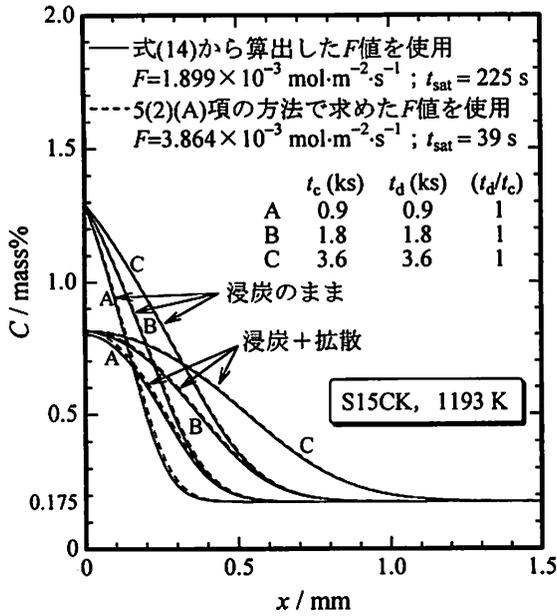


図9 F値の推定方法の違いによる計算炭素濃度分布の差異

FおよびTの単位は $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ および K である。

ところで、式(14)による推定値と5章(2)節(A)項の方法で求めた値とでもっとも大きく異なるのは1193 Kの場合であった。そこで、それぞれのF値を用いて表面炭素濃度が固溶限に達するまでの時間 t_{sat} を求めてみたところ、式(14)のF値 ($1.899 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) では225 s、5章(2)節(A)項の方法によるF値 ($3.864 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) では39 sとなった。ちなみに他の温度についても t_{sat} を計算したところ、いずれの方法によるF値を採用しても t_{sat} の値に大差は見られなかった。また低温ほど t_{sat} が増加する傾向にはあるが、それほど大きな値ではなく、通常の処理時間を想定するかぎり、浸炭の大部分は表面炭素濃度が固溶限に達した後の鋼中の炭素拡散によって支配されていると考えられる。したがってF値として式(14)による推算値を用いても解析精度には支障がないと判断できる。事実、図9に示すように、比較的短い時間の浸炭処理について計算したC-x曲線ではどちらのF値を用いてもほとんど差異が認められなかった。それゆえ、以下の解析事例では汎用性を考慮して式(14)から推算したF値を用いた結果で説明する。

(3) 真空浸炭において成立する規則性¹⁴⁾²¹⁾

前節までに記述した浸炭モデルによる解析事例はある処理条件を与えたときに濃度分布(C-x曲線)が算出されるという流れであった。しかしながら、要求されたC-x曲線を与える処理条件を見出そうとするときには、その逆の流れこそが必要となる。

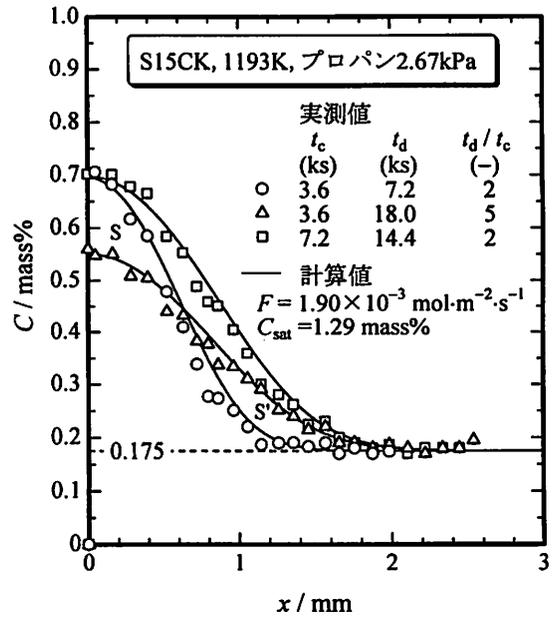


図10 炭素濃度分布の実測値と計算値の比較

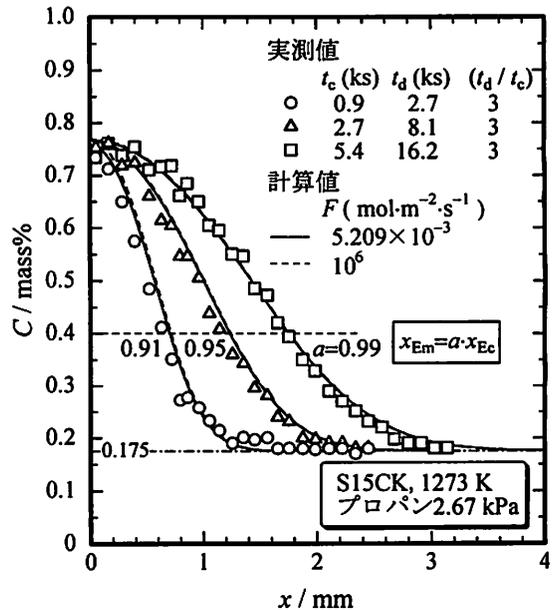


図11 炭素濃度分布の実測値と計算値の比較

それには、以下の項で述べる二つの規則性が大きな足がかりとなる。

(A) 表面炭素濃度 C_s と浸炭時間 t_c および拡散時間 t_d との関係

図10に1193 Kで浸炭を行ったときの炭素濃度分布について解析を行った結果を実測値と比較して示す。細部の不一致は見られるものの、全体的にはよく一致している。浸炭時間が同じときには、その後の拡散は真空中で行うため、鋼中の炭素量は同じはずであり、そのことは図中の○印と△印の曲線に囲まれた領域SとS'の面積が等しいことを意味する。

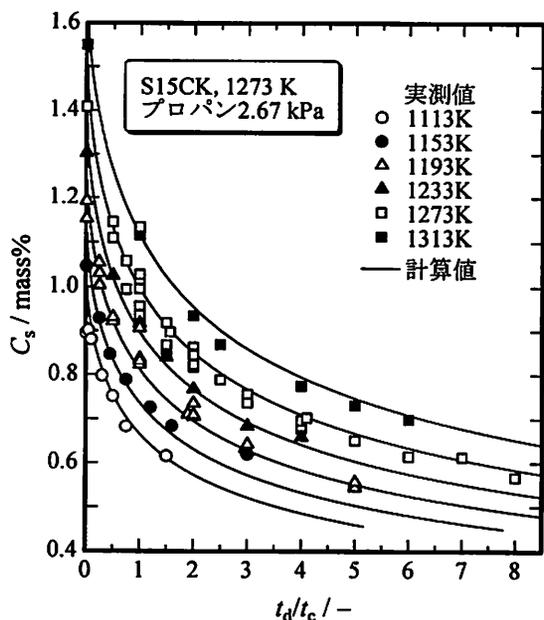


図 12 (t_d/t_c) にもなう表面炭素濃度 C_s の変化
 t_c は浸炭時間, t_d は拡散時間

図 10 で注目すべきことは浸炭時間 t_c と拡散時間 t_d の比が同じものではその表面炭素濃度が一致していることである。さらに図 11 には 1273 K で (t_d/t_c) を 3 としたときの $C-x$ 曲線の実測値と計算値を比較して示すが、この場合も表面濃度は一致している。同図中には浸炭開始後ただちに鋼中の炭素拡散支配へと移行することが確実視される F 値として $10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いて計算した結果も破線で示したが、浸炭時間が短い場合にはごくわずかな差異が認められるものの、実質的な意味をもたない程度のものである。実は、浸炭が鋼中の炭素拡散に律速されているときの解析結果を整理・検討することによって、次の規則性が導かれることはかなり以前に明らかにしていたことである²¹⁾。

規則性 1: 浸炭と拡散を同一温度で行う場合、浸炭時間 t_c と拡散時間 t_d の比が一定であれば表面炭素濃度 C_s は常に同じ値を示す。

上記の規則性 1 をさらに広範囲の条件で検証したものが図 12 である。すなわち 1113~1313 K における (t_d/t_c) と C_s の関係を示す。計算値と実測値は非常によく一致しており、 (t_d/t_c) が一定であれば表面濃度はそれぞれの温度に応じて同じ値を示すことがわかる。なお図 11 にも示唆されているように C_s の分析値には誤差要因が多いため、図 12 の C_s には実測 $C-x$ 曲線を三次式あるいは四次式で近似した曲線の外挿値を用いている。

(B) 浸炭時間 t_c および拡散時間 t_d と有効浸炭層深さ

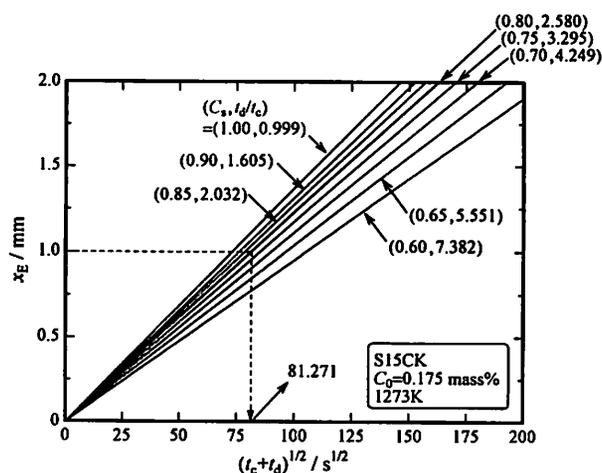


図 13 炭素拡散律速を仮定した数値解析結果による $(t_c + t_d)^{1/2}$ と有効浸炭層深さ x_E の関係

x_E および全浸炭層深さ x_T との関係

解析結果を整理・検討することによって次の規則性 2 も導くことができる²¹⁾。

規則性 2: 浸炭と拡散を同一温度で行う場合、 (t_d/t_c) が一定であるような条件群においては、有効浸炭層深さ x_E ならびに全浸炭層深さ x_T と $(t_c + t_d)^{1/2}$ との間には比例関係が成り立つ。

規則性 1 と 2 を利用すると、必要とする表面炭素濃度と浸炭深さが得られる処理条件を推定することができる。例えば、1273K における解析結果をもとに作成した処理条件決定のためのチャートを図 13 に示す²¹⁾。このチャートによると、 C_s が 0.8 mass% で有効浸炭層深さ x_E (表面から 0.4 mass% C を示す位置までの距離) が 1 mm の浸炭層を得るには、

$$(t_d/t_c) = 2.58 \quad \text{および} \quad (t_c + t_d)^{1/2} = 81.271 \text{ s}^{1/2}$$

だから、浸炭時間 t_c が 1845 s (30 分 45 秒)、拡散時間 t_d が 4760 s (1 時間 19 分 20 秒) の条件で処理すればよいことになる。ただし、図 13 は炭素拡散律速 ($F = 10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) を仮定したときのチャートであるが、式 (14) から推算した F 値を用いたときも $(t_c + t_d)^{1/2}$ が約 30 $\text{s}^{1/2}$ 以下ではわずかに下方に偏倚したものの、それ以上では比例関係が成立し、実用上の処理時間の範囲では図 13 の曲線と一致した。

上記は解析の結果から導いたものであるが、そのことを実測値で検証してみた²²⁾。それによると、 x_E ならびに x_T と $(t_c + t_d)^{1/2}$ との間には比例関係は成立するものの、その勾配は計算の場合よりも小さい値であった。図 14 に種々の条件で処理したときの有効浸炭層深さについて実測値 x_{Em} と計算値 x_{Ec} を比較したものを示す。これによると x_{Em} は x_{Ec} の約 0.92 倍で、

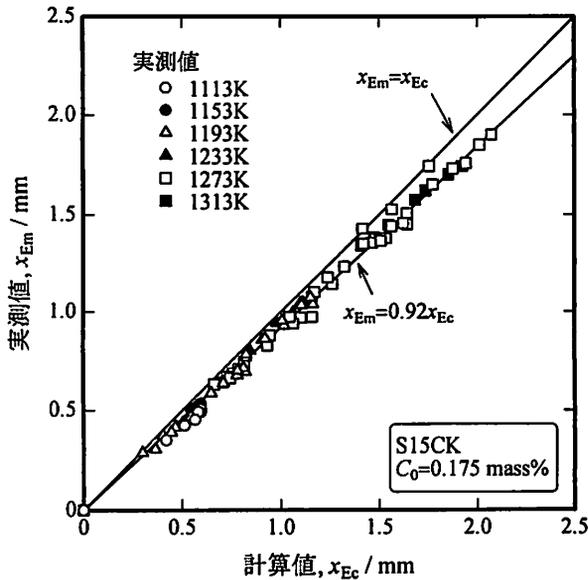


図14 有効浸炭層深さに関する計算値 x_{Ec} と実測値 x_{Em} の比較

実測値は計算値よりも小さい値を示した。この不一致の原因を知るには次のことを検討する必要がある。

- ① 解析に使用したデータの妥当性
- ② 実際の浸炭挙動に対する浸炭モデルの忠実性

まず①について、検討すべきデータとしては (a) 炭素拡散係数 D , (b) 炭素固溶限 C_{sat} , (c) 炭素流入速度 F がある。メタンを用いたときには F 値を比較的正確に決定することができ、 D に今回と同じデータを用いて解析した結果では $C-x$ 曲線をかなり正確に算出することができたこと¹⁴⁾、また C_{sat} は実際に分析を行い、状態図¹³⁾にほとんど一致した値を得たことから¹⁴⁾、 D と C_{sat} については妥当な値を用いていると考えられる。これに対して、プロパンを用いたときの F 値は今回の決定方法ではかなりの誤差が混入していると思われるが、それでも F 値を種々変えて解析したかぎりでは、誤差の大きさを説明することはできなかった。

一方、②について、解析モデルに考慮されていない現象として、例えば緻密な薄膜状炭素などの析出²³⁾や表面炭化物層の形成¹⁹⁾²⁴⁾などが挙げられるが、実測値が計算値より小さいことから、とくに前者に注目して、それが炭素流入を阻害する現象か否かを含めて今後さらに検討したい。

ここではとりあえず x_E と $(t_c + t_d)^{1/2}$ の関係について、計算値を 0.92 倍した補正值に対して実測値を図 15 に示したが、一部に若干の差異は認められるもの、あらかじめ処理条件の目安を付けるのにはかなり有用ではないかと思われる。しかも図 11 に実測値 x_{Em} と計算値 x_{Ec} の不一致度を補正值 a で示したが、それ

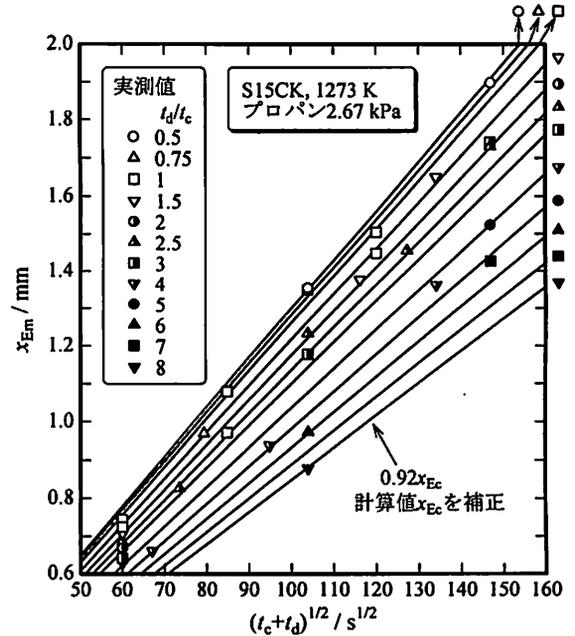


図15 $(t_c + t_d)^{1/2}$ と有効浸炭層深さ x_E の関係

計算: $F = 5.2062 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

らからもわかるように、補正值 0.92 は濃度分布での相違は無視しうる程度のものである。

6. 精度向上の考え方

これまで解析モデルが浸炭挙動を忠実に表現し得た例を中心に述べ、そのうえで解析結果から導き出された規則性を利用して処理条件を選定するためのチャートとその精度について検証を行った。

しかしながら、実際の現象は非常に複雑なものである。図 16 にそのことを示唆する一例を示す。これは図 3~6 および表 1 に関する実験を行っていたときのデータである。当初、加熱炉には螺旋型シリコン発熱体を使用していたが、破損したためカンタル線を巻いた炉に変更したところ、それ以外の熱電対や反応管および設定条件などは同一であるにもかかわらず、発熱体の種類によって炭素濃度分布が異なっている。おそらく炉の違いにより導入メタンが試片に到達するまでの熱分解などの状況が相違したことを反映したと思われる。ただし、あるプロセスパラメータに対する浸炭深さの変化などの傾向は同じであり、定量的な解析ではなく、定性的な浸炭挙動を知ろうとする目的にはシリコン炉であっても同じ結論を得たはずである。また本稿の前掲データはカンタル線発熱体炉での結果であるが、解析に必要な値は実験で直接求めたものを使用したため、良好な定量精度を示したと考えている。

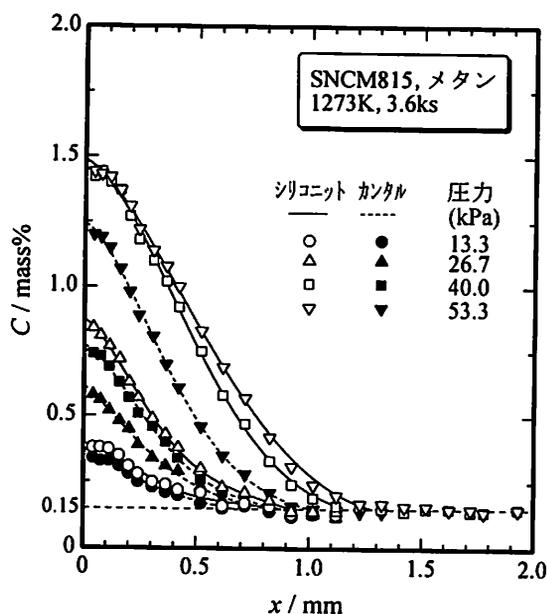


図 16 炉の種類による炭素濃度分布の相違

一方、S15CK をメタンで真空浸炭 (1193~1313 K) するとき低温ほどデータのバラツキが大きいことを筆者らは経験している。その理由として考えられるのが鋼表面への硫黄の濃縮である。炭素以外の発光分光分析結果を調べているうちに、硫黄に特異な挙動が見られることに気づき、ダイヤモンドペーペーストを塗った濾紙に真空加熱直後の試片表面を軽くこすりつけ、その濾紙を蛍光 X 線分析したところ、試片表面に明らかに有意な硫黄の濃縮または析出があることを確認した。その事実は未発表のままであるが、硫黄分が浸炭挙動に大きな影響をおよぼすこと²⁵⁾、また真空加熱によって鉄表面に硫黄が偏析すること²⁶⁾²⁷⁾は現在ではよく知られている。また、生産用ガス浸炭炉での結果ではあるが、洗浄の程度を変えた品物と同時に鋼箔を挿入し、その箔の炭素濃

度と硫黄濃度の関係を調べたところ、カーボンポテンシャル設定値 C_p 値が同じレベルの試片群では、硫黄濃度が増加するにしたがって炭素濃度が減少する傾向が見られ、その減少の程度は設定 C_p 値が高いときほど大きかった²⁸⁾。この硫黄濃度の変動は品物に残留した油分の多少を反映したのと思われる、そのことは作業者の留意によって排除しうることはあるが、解析の中では想定外の事項である。

以上のような現象は本稿で述べてきた解析モデルの中には一切考慮されておらず、それらの現象が浸炭に関わったときには当然のことながら解析精度は見かけ上低下せざるを得ない。解析モデルに想定されていないことは発現しないような方策を講じることが重要である。

ところで精度向上のためには的確なデータを投入することは言うまでもないが (5章(A)節, 図6も参照), リアルタイム制御の確立には所要のデータを正確かつ迅速に検出しうるセンサの開発が不可欠である。真空浸炭の解析で唯一と言ってよいほど重要なデータとして炭素流入速度 F があげられるが、最近、この F を炉内で直接測定しうるセンサが紹介された²⁹⁾。その原理を図17に示す。浸炭雰囲気側と分析側は鉄箔によって隔てられている。雰囲気側から鉄箔中を通過して拡散して分析側に達した炭素は分析側を流れている湿潤水素との反応によって CH_4 や CO として除去される。その反応生成ガス中の炭素量を知ることによって F 値を測定する方法である。この方法では鉄箔の厚さを十分に小さくすると鉄箔中の炭素濃度勾配 ($\partial C/\partial x$) が非常に大きくなり、炭素流入そのものが律速段階となるため、分析した炭素量から実際の F 値を知ることが可能となる (式 (3) 参照)。

その他にも、煤発生を事前に察知しうるセンサなど、種々のセンサの開発も急務の課題である*1)。

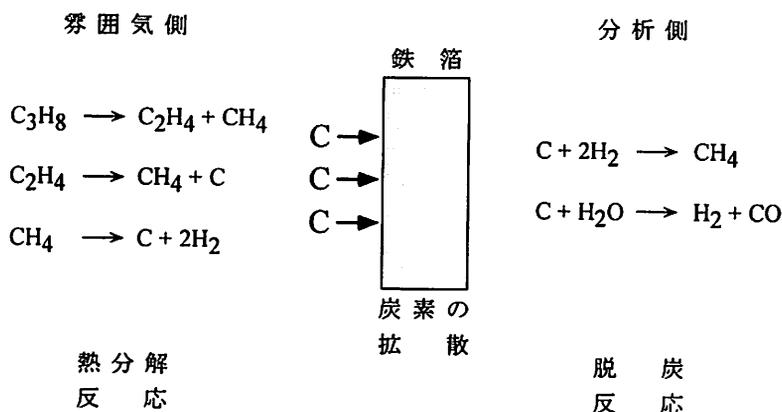


図 17 低圧浸炭における炭素流入速度を測定するためのセンサの原理

7. 今後の課題

リアルタイム制御システムの構築が最終の目標ではあるが、それには前述したようなセンサの開発など、周辺要素技の整備も待つ必要がある。当面、次のような課題を考えている。

(1) 処理条件決定方法の一般化

最適処理条件を推定するためのチャー

*1) 直接浸炭を減圧下で行う方法では、従来の C_p 制御法³⁰⁾を減圧下に拡張した方法が提案されている³¹⁾。

ト (図 13, 図 15) をより一般化する. とりあえず, 温度と鋼種を超越して適用できるようにしたい. まず温度について, 図 13 の直線の傾き K に注目すると, その次元は $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2})$ である. したがって K^2 の次元は $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ となり, これは拡散係数 D の次元と一致する. よく知られているように D の温度依存性は正確なアレニウス式が成立する. そこで K^2 についても数値解析の結果を用いて検討してみたところ, アレニウス式によって厳密に表しうることが確認できた³²⁾. しかもその傾きから求めた見かけ上の活性化エネルギーは鉄中における炭素の拡散係数の活性化エネルギーとほとんど一致した³²⁾. 次に合金鋼に対しての適用性であるが, 合金元素は炭素拡散係数にほとんど影響しないという報告もあるが³³⁾ ³⁴⁾, 一方では影響するとの報告もある³⁵⁾. 事実, 同じ条件で処理した炭素肌焼鋼 S15CK と合金肌焼鋼 SNCM815 とでは炭素濃度分布が異なっていた. それらの材料では固溶限が異なるため, まずそれを実験的に決定した. その後で, 文献³⁵⁾ を参考にしながら, 拡散係数 (D_0 と Q) を系統的に変えて解析した $C-x$ 曲線を実測曲線にフィットさせる方法によって拡散係数を求めることを試みた³⁶⁾. それによると実用に支障のない精度は確保できそうである. なお, このようなフィッティングによって拡散係数を求める方法は浸炭以外の現象でも行われている³⁷⁾.

(2) 真空浸炭法の優位性の探索

従来のガス浸炭法では難しかった処理方法を検討する. 現在行っている一例を紹介すると, $(\alpha+\gamma)$ 2相域での浸炭を行い, 浅い浸炭層を精度よく再現するのに有効な方法であることを示す結果を得ている³⁸⁾. 真空浸炭といえば高温浸炭の印象が強いが, 逆に低温浸炭への適応性も高いと考えられる. なお従来の 2相域での浸炭に関する報告は低温化を意識したものではなく, 例えば, Si 添加により 2相域を拡大させた鋼にガス浸炭を行い, 結晶粒粗大化の抑制を図った報告³⁹⁾, 2相域で真空浸炭や真空浸炭窒化を行い, 耐ピッチング性を向上させた報告⁴⁰⁾, 表面硬さと靱性に優れたタッピングねじの製造法に関する特許出願⁴¹⁾ などがある.

(3) 新しい熱処理線図を考案する際の支援システム

適切な処理パターンを見出すことを数値解析上で試みつつある. これについては未だ着手したばかり

*2) このことは式 (1) で D が濃度依存性がなく, 時間が t_c のみで, かつ拡散律速を仮定すれば解析的に簡単に導ける関係であるが, 実際には, D は濃度依存性を示し, 時間も $(t_c + t_d)$ である.

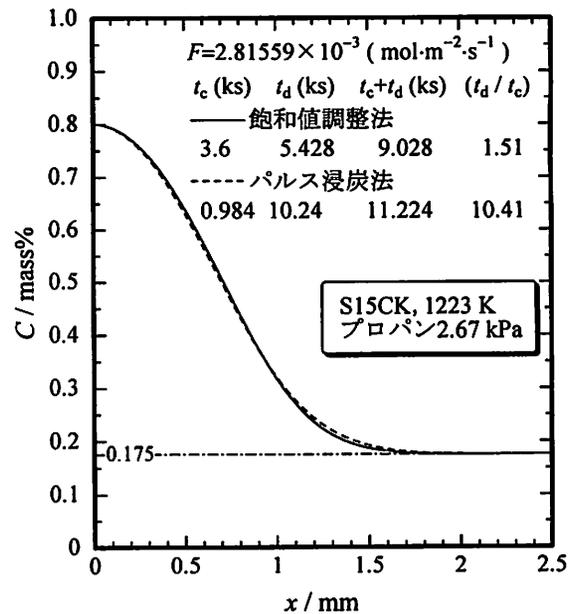


図 18 飽和値調整法とパルス浸炭法とにおける総処理時間の計算による相違

であるが, 例えば, パルス浸炭法の処理パターンと濃度分布との関係などを調べている. その一例を図 18 に示す. これは次のような処理条件を仮定して計算を行った結果である.

- ① 炭素流入速度 F : S15CK をプロパン圧力 2.67 kPa, 1223 K で処理したときの実験値を使用 ($F = 2.816 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- ② 飽和値調整法: 浸炭を 3.6 ks 行った後, 真空中 ($F = 0$) で拡散を 5.428 ks 行う. この条件で表面炭素濃度 C_s は 0.80 mass% になる.
- ③ パルス浸炭法: 浸炭開始後, C_s が固溶限 C_{sat} に (1.39 mass%) 達した時点で拡散に切り替え, C_s が 1.00 mass% まで低下したら再び浸炭し, C_s が C_{sat} に達したら拡散に切り替える. この操作を繰り返し, 総炭素流入量 M が飽和値調整法の M と等しくなったときに浸炭を終了し, 後は C_s が 0.80 mass% となるまで拡散を行う.

パルス浸炭法は部品コーナ一部分の過剰浸炭を抑制する効果や深い細孔の内面を浸炭することができるなどの長所を有している⁴²⁾. また単なる飽和値調整法よりも迅速浸炭の可能性を示唆する報告もある⁴³⁾. しかしながら図 18 の結果によると, 炭素濃度分布はほとんど同じであるのに, パルス浸炭法の総処理時間 ($t_c + t_d$) は飽和値調整法にくらべてむしろ長くなっている. 注目すべきは, パルス浸炭法の浸炭時間 t_c は飽和値調整法の約 27% と非常に短いことである. 最近, 真空浸炭に適したガスとしてアセチレンが有望であるとの報告があるが⁴⁴⁾, 一方では他のガスよ

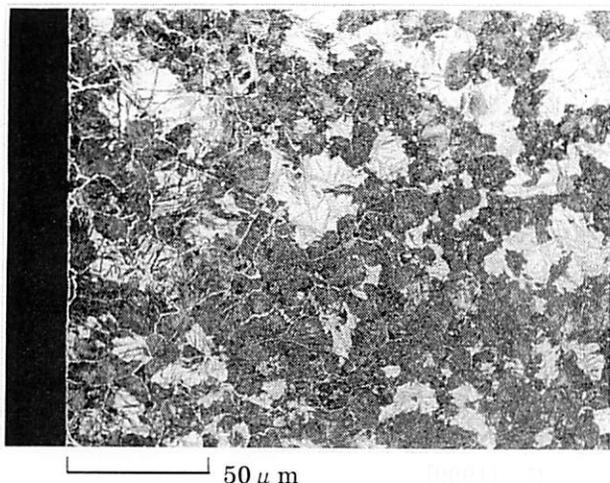


図 19 真空浸炭によって形成された表面炭化物層*
* S15CK を 1223 K, メタン 53.3 kPa の雰囲気中で 3.6 ks 間の浸炭だけを行い, 油焼入れした。

りもかなり高価であり, ガス消費量の節約が課題である。それにはパルス浸炭法が有効な手段となりうる可能性がある⁴²⁾。

なお, この支援システムによってガス浸炭の迅速化, ひいては省エネルギー・省資源に関する知見, あるいは実験的には認めにくい現象に関する知見などをいくつか得ているが, 別の機会に報告したい。

(4) 表面炭化物層の形成の確認と浸炭速度に対する影響

最近, 表面炭化物層形成と真空浸炭挙動, 例えば, 浸炭の迅速化などとの関わりが様々に推測されている。我々の経験では, 少なくともメタンを用いた S15CK の浸炭では炭化物層が容易に形成されることはないと考えている。一例を図 19 に示す。これは浸炭だけで, 拡散処理は行っていない。層の厚さは 3.6 ks で $0.5 \mu\text{m}$ 前後であり, エチレンを用いた報告⁴⁵⁾とくらべると成長速度は非常に遅い。しかも合金肌焼鋼では層としては形成されないことも多く, その形成機構については不明な点が多い。図 20 に SNCM815 の断面組織を示すが, 表層の粒界に沿った塊状の炭化物がわずかに認められるのみであった。

この炭化物層形成が浸炭の迅速化に関わっているか否かについて, 浸炭期において寄与している可能性はまずありえない。なぜなら, 炭素濃度分布の分析によると, 炭化物層と下部基地の界面での固溶炭素濃度は固溶限に保たれていたと考えられたからである。一方, 拡散期においては, 炭化物層形成が次のような機構で迅速化に反映することが考えられる。浸炭期に形成された炭化物層は, その下部基地の固溶炭素が内方拡散すると界面での濃度が固溶限よりも低くなる。すると炭化物層はそれを補給するため

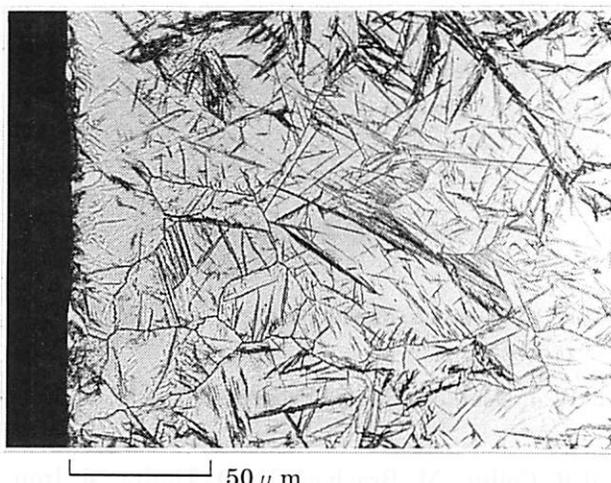


図 20 真空浸炭によって形成された表面炭化物*
* SNCM815 を 1273 K, メタン 53.3 kPa の雰囲気中で 14.4 ks 間の浸炭だけを行い, 油焼入れした。

に基地に固溶する。その場合は境界条件は式 (3) で $F=0$ とした式 (3a) ではなく, 炭化物層が基地に固溶する速度を F_c とするとき次式のようになる。

$$F_c = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x=0 \quad (3b)$$

したがって炭化物層形成が迅速化に寄与することがあるとすれば, 浸炭期での炭化物層形成が非常に速く, かつ拡散期での炭化物固溶がある程度の速さで起こるという状況のときに, 浸炭-拡散の全期を通じて鋼中へ炭素が補給され, 同一温度, 同一時間では, 炭化物層形成がない場合に比べてより厚い浸炭層が得られることになる。その際, 浸炭-拡散のサイクルパターンを適切に設定すれば, 炭化物が残存しない処理が可能と考えられる。迅速化との関わりについては今後さらに詳細な検討が必要である。

8. おわりに

真空浸炭の研究に着手したのは昭和 60 年であったが, たまたまパソコンに出会ったのをきっかけに, 数値解析を手がけるようになった。当時は, 現在では数秒程度で終わるような計算に 1 日も要し, 単なるシミュレーションという形での研究に甘んじざるを得ない状況で, リアルタイム制御に結びつけるという発想は浮かびようもなかった。

筆者は現場技術者の方と接する機会には比較的恵まれているが, 実際技術の機微をほとんど知らない。思わぬ間違いをしないように, 絶えず思慮を巡らせているつもりではあるが, 制御に結びつけるための解析を目指しているのであればこの点への配慮が欠けている, このように改善すべきだなどのご指摘が

いただければ幸いです。幾多と集積されてきた先賢の研究成果も参考にさせていただきながら、その起源は古い浸炭技術に対して、新しい展開を図ることに少しでも寄与できればと思っている。

参考文献

- 1) H. W. Western, *Metal Progress*, 102, No.4, 101, (1972)
- 2) W. J. Doelker, *Metal Progress*, 111, No.5, 50, (1977)
- 3) R. Collin, M. Brachaczek, D. Thulin, *J. Iron Steel Inst.*, 207, 1122, (1969)
- 4) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄二, *日本金属学会誌*, 50, 845, (1986)
- 5) J. Wüning, G. Leyens, G. Woelk, *Härtereitechn. Mitt.*, 31, Nr.3, 132, (1976)
- 6) 浦谷文博, 石神逸男, 辻 新次, 吉仲 平, *大阪府立工業技術研究所報告*, 87, 46, (1985)
- 7) S. Tsuji, I. Ishigami, K. Yamanaka, *Trans. JIM*, 28, 48, (1987)
- 8) 瀬尾省逸, 古沢浩一, 矢島悦次郎, *日本金属学会誌*, 34, 576, (1970)
- 9) 瀬尾省逸, 古沢浩一, 矢島悦次郎, *日本金属学会誌*, 34, 581, (1970)
- 10) *Metals Handbook*, 9th ed., Vol.4, Heat Treating, ASM, Metals Park, Ohio, 277, (1981)
- 11) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 34, (1975)
- 12) C. Wells, W. Batz, R. F. Mehl, *Trans. AIME*, 188, 553, (1950)
- 13) 田中良平, *鉄と鋼*, 53, 1586, (1967)
- 14) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 浦谷文博, 星野英光, *材料*, 49, 1235, (2000)
- 15) 安藤 繁, 中山泰宏, 下尾聰夫, 木村 宏, *日本金属学会誌*, 50, 979, (1986)
- 16) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 32, (1975)
- 17) H. J. Grabke, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 46, 75(1975).
- 18) J. H. Kaspersma, R. H. Shay, *Metall. Trans. B*, 13B, 267, (1982)
- 19) 奥村 望, 岩瀬厚司, *熱処理*, 38, 194, (1998)
- 20) D. A. Leathard, J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc. A*, 305, 517, (1968)
- 21) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄二, *熱処理*, 28, 171, (1988)
- 22) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博, *日本熱処理技術協会第 52 回講演大会講演概要集*, 53, (2001)
- 23) 安藤 繁, 下尾聰夫, 木村 弘, *金属表面技術*, 36, 398, (1985)
- 24) 杉山道生, *熱処理*, 37, 154, (1997)
- 25) R. J. Fruehan, *Met. Trans.*, 4, 2129, (1973)
- 26) 吉原一紘, 新居和嘉, *日本金属学会誌*, 43, 414, (1979)
- 27) 新居和嘉, *防食技術*, 31, 664, (1982)
- 28) 石神逸男, 横山雄二郎, *工業加熱*, 36, No.4, 27, (1999)
- 29) P. Jacquet, G. Bernard, M. Lambertin, *Advanced Materials & Processes*, April, H19 (2000).
- 30) 石神逸男, *熱処理*, 37, 319, (1997)
- 31) 横瀬敬二, 虻川文隆, 十良澤英寿, 高橋 淳, 海老原寿, *日本熱処理技術協会第 54 回講演大会講演概要集*, 15, (2002)
- 32) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄二, *日本熱処理技術協会第 22 回学術講演大会予稿集*, 1, (1986)
- 33) 西沢泰二, *日本金属学会会報*, 12, 408, (1973)
- 34) 邦武立郎, *日本金属学会会報*, 3, 466, (1964)
- 35) M.A. Krishtal, *Diffusion Processes in Iron Alloys*, Keter Press, Israel Program for Scientific Translations, 101, (1970)
- 36) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博, *日本熱処理技術協会第 50 回講演大会講演概要集*, 39, (2000).
- 37) 鈴木 茂, *まてりあ*, 38, 559, (1999)
- 38) 石神逸男, 辻 新次, 水越朋之, 横山雄二郎, 星野英光, 浦谷文博, *日本熱処理技術協会第 54 回講演大会講演概要集*, 17, (2002).
- 39) 鎌田真一, 橋浦広吉, 西沢泰二, *日本金属学会誌*, 47, 359, (1983)
- 40) 福岡和明, 白神哲夫, 板屋光彦, *日本熱処理技術協会第 53 回講演大会講演概要集*, 9, (2001)
- 41) 特願平 11-375677, 高強度ねじ
- 42) 杉山道生, 石川邦彦, 岩田 均, *日本熱処理技術協会第 52 回講演大会講演概要集*, 37, (2001)
- 43) 奥宮正洋, 恒川好樹, 山本浩嗣, 羽木 敏, 田村守淑, *日本熱処理技術協会第 53 回講演大会講演概要集*, 7, (2001)
- 44) 杉山道生, *熱処理*, 37, 154, (1997)
- 45) 門野 徹, *日本熱処理技術協会第 52 回講演大会講演概要集*, 47, (2002)