

# 低合金鋼表面に析出した煤の影響を考慮した 真空浸炭モデルの構築とその検証

## *Development and Verification of Vacuum Carburizing Model Considering Graphite Deposition on Low Alloy Steel*

横山 雄二郎\* 水越 朋之\* 石神 逸男\*\*  
*Yujiro Yokoyama Tomoyuki Mizukoshi Itsuo Ishigami*  
碓井 建夫\*\*\*  
*Tateo Usui*

(2009年7月8日 受理)

Alloy steel, SNCM815, was carburized at 1273 K for up to 5.4 ks in a propane atmosphere at 2.67 kPa and thereafter diffused less than 0.133 Pa for times of 0-21.6 ks at the same temperature at which carburizing was done. The carbon concentration profiles were determined with a vacuum type emission spectrometer using a succession of grindings and carbon analyses of the ground surfaces. The uptake amount of carbon by a thin specimen was measured using infrared absorptometric method after combustion in a current of oxygen. A mathematical model for calculating carbon concentration profiles was proposed to describe carburizing behavior by assuming that, during diffusion on vacuum heating, carburizing is carried out by the graphite layer deposited on the steel surface during carburizing. Comparison of measured and calculated carbon profiles revealed that the model represented the carburizing behaviors precisely. Both measured and calculated results confirmed that treatments at the same ratio of diffusion time to carburizing time yield equal surface carbon concentrations. This fact is useful to determine the optimum vacuum carburizing conditions.

**Key words:** vacuum carburizing, carburizing model, graphite, carbon profile, surface carbon concentration, uptake amount of carbon, carbon flux

### 1. はじめに

真空浸炭法は、省資源・省エネルギーであり環境負荷も少ないうえ、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。しかしながら現在のところあまり普及にはいたっていない。それにはいくつかの原因が考えられるが、一つには制御性の低さがあげられる。

制御性を向上するために、前報<sup>1)</sup>ではプロパンを用

いた炭素鋼 S15CK の真空浸炭に対して浸炭挙動を忠実に表す浸炭モデルを構築し、その解析精度が高いことを確認した。さらに表面炭素濃度と浸炭時間および拡散時間との間には規則性があることを検証した。

しかし炭素鋼は焼入れ性が悪いために、浸炭処理が適用されることはほとんどなく、通常は焼入れ性の良い低合金鋼に適用されている。特に低合金鋼の SNCM815 はニッケル、モリブデンの添加によって結晶粒が粗大化しにくく<sup>2)</sup>、厚い浸炭層を必要とする大型部品によく使われている。したがって実用性の面からは炭素鋼よりも低合金鋼で精度よく解析できることのほうが重要である。ところがプロパンを用いた

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 次長(現 独立行政法人科学技術振興機構)

\*\*\* 大阪大学大学院 工学研究科

SNCM815 の真空浸炭に対して解析したところ、その精度は S15CK よりかなり低かった<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、まず精度が低下した原因について調査した。次にその影響を考慮した上で浸炭モデルを構築し、解析精度を検証した。さらに S15CK において成立した規則性についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試片

試片には市販の低合金鋼 SNCM815 を用いた。その化学分析値を Table 1 に示す。直径 38 mm の丸棒を焼ならしした後、旋削および平面研削加工によって Fig. 1 の形状とし、表面を粒径 0.3 μm のアルミナ研磨剤を用いてバフ研磨仕上げした。厚さ  $l = 8.0$  mm の試片は炭素濃度分布、 $l = 1.0 \sim 1.5$  mm の試片は炭素流入量  $M$  および炭素固溶限  $C_{\text{sat}}$  を求めるために使用した。

### 2.2 浸炭および拡散処理

装置は前報<sup>1)</sup>と同様に、内径 35 mm の石英管を用いた縦型炉である。試片を取り付けた後、加熱室のみを 0.133 Pa まで排気してから、0.333 K/s の速度で所定温度まで加熱する。その温度で 0.6 ks 間均熱を行った後、炉内にプロパンを直接導入して圧力を 2.67 kPa に保って浸炭を行った。

処理は飽和値調整法<sup>4)</sup>、すなわち浸炭処理時に鋼試片の表面炭素濃度  $C_s$  を  $C_{\text{sat}}$  近くまで上昇させた後、引き続き真空加熱による拡散処理を行って  $C_s$  と浸炭深さを調整する方法で行った。深さ方向への炭素濃度分布を求めるための処理は次のように行った。まず浸炭処理は、温度 1273 K、時間 1.8 ~ 5.4 ks 間行い、引き続き拡散処理を圧力 0.133 Pa 以下、温度は浸炭温度と同じく 1273 K、時間 1.8 ~ 21.6 ks 間行った。 $M$

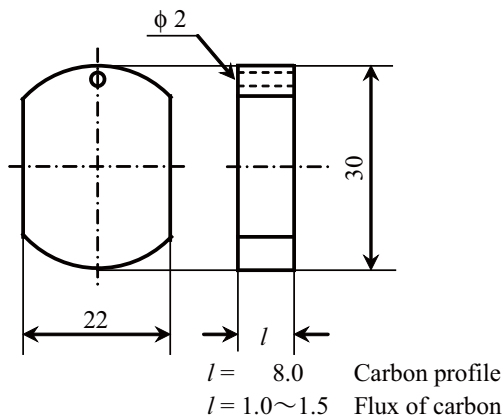


Fig. 1 Geometry and dimensions in mm of a specimen used.

Table 1 Chemical analysis of steel used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.15	0.24	0.45	0.017	0.014	4.03	0.78	0.17	0.06

を求めるための浸炭処理は、温度 1113 ~ 1313 K、時間 120 ~ 960 s 間行った。一連の処理が終了した後、直ちに試片を焼入冷却槽へ落下させて水冷した。

### 2.3 炭素濃度分析

炭素濃度分布は表面に析出した煤などを除去した後、試片を順次 50 ~ 200 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うことにより求めた。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ものと判断できた<sup>5)</sup>。

## 3. 真空浸炭のモデル化

拡散方程式はフィックの第 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  $C$  は炭素濃度、 $t$  は時間、 $x$  は鋼表面からの距離、 $D$  は炭素拡散係数である。

浸炭期において、式 (1) を解くための初期条件は、 $C_0$  を鋼の母材濃度とするとき

$$t = 0 \text{ で、すべての } x \text{ について } C = C_0 \quad (2)$$

境界条件は、炭素が雰囲気から鋼中へ流入する速度を  $F$  とするとき、 $C_s$  が  $C_{\text{sat}}$  に達する以前および以降の段階でそれぞれ次式 (3) および (4) で与えられる。

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

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

一方、浸炭後の拡散処理時において、拡散方程式は浸炭期と同じく式 (1) である。その初期条件は浸炭期終了時の濃度分布で与えられ、また境界条件も式 (3) で表されるが、拡散は真空下の加熱によって行われるため、炭素の出入りがなく  $F = 0$  となるため、次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

### 4. 実験結果と考察

#### 4.1 解析に必要なデータの決定

##### 4.1.1 炭素固溶限

前述のように、真空浸炭法では浸炭処理時に  $C_s$  を  $C_{sat}$  まで上昇させた後、引き続き真空加熱による拡散処理を行って  $C_s$  と浸炭深さを調整する飽和値調整法がとられている。そのため精度よく解析するためには被浸炭材の鋼種に応じた  $C_{sat}$  が必要である。

そこで前報<sup>1)</sup>と同様な方法で低合金鋼 SNCM815 の  $C_{sat}$  を求めた。すなわち SNCM815 の薄板試片を、表層と中心部におけ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  $C_{sat}$  とした。その結果を Fig. 2 に示すが、SNCM815 の  $C_{sat}$  は S15CK より約 0.1mass% 低い値であった。

##### 4.1.2 炭素流入速度

Fig. 3 に浸炭時間  $t_c$  と  $M$  の関係を示す。前報<sup>1)</sup>と同様、 $C_s$  が  $C_{sat}$  に達するまではある一定の  $F$  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、 $F$  の推定を試みた。具体的には、Fig. 3 の各実測  $M$  と計算  $M$  が一致するような  $F$  を試行錯誤的に求めた。得られた  $F$  の温度依存性を Fig. 4 に示す。これからアレニウス近似を行ったところ次式を得た。

$$\ln F \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 9.52 - 18500/T \text{ (K)} \quad (6)$$

##### 4.1.3 炭素拡散係数

炭素拡散係数  $D$  の濃度依存性は高濃度ほど顕著に現れるため、 $C_s$  が  $C_{sat}$  まで上昇する真空浸炭では、その影響を受けやすい。したがって精度の高い解析を行うには、濃度依存性を厳密に考慮しなくてはならない。鉄-炭素二元系に対して濃度依存性を考慮した  $D$  は C. Wells<sup>6)</sup> や G. G. Tibbetts<sup>7)</sup> などの報告があるが、合金鋼についての  $D$  の報告はほとんど見当たらない。そのため SNCM815 の添加元素と炭素濃度依存性を考慮した  $D$  を実験的に見積った。

C. Wells<sup>6)</sup> らが与えた頻度因子  $D_0$  と活性化エネルギー  $Q$  は二次関数によって極めて精度よく近似できるが<sup>1)</sup>、同様な近似は特殊炭化物をほとんど形成しない SNCM 材でも成立すると推察される。そこで SNCM815 の  $D_0$ 、 $Q$  をそれぞれ、係数  $a \sim f$  を用いて、

$$D_0 = a + bC + cC^2 \quad (7)$$

$$Q = d + eC + fC^2 \quad (8)$$

と表し、 $a \sim f$  を各々変化させて炭素濃度分布の計算を行い、実測した炭素濃度分布ともっともよく一致する  $a \sim f$  の組み合わせを求めた。その組み合わせは、実験点位置  $i$  の実測炭素濃度  $C_{i,exp}$  と計算炭素濃

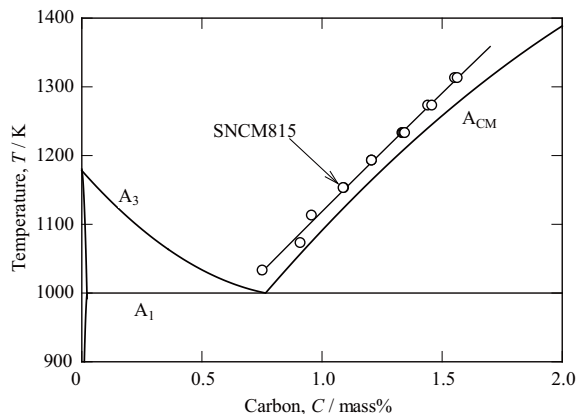


Fig. 2 Limit of solubility of carbon in austenite for SNCM815 superimposed on a portion of the Fe-C phase diagram.

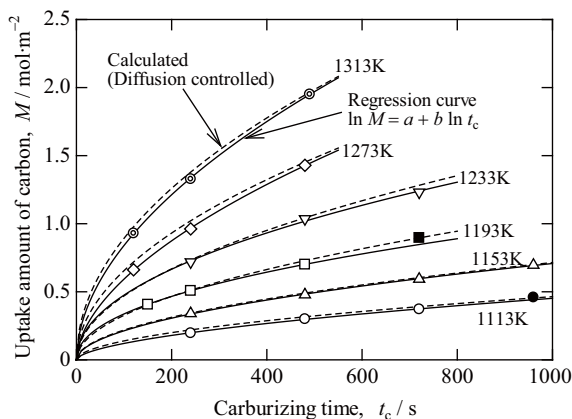


Fig. 3 Changes in total amount of carbon with carburizing time; SNCM815 was carburized in a propane atmosphere at 2.67 kPa. Open marks are rational in determining values of carbon flux though a numerical analysis and solid marks are irrational.

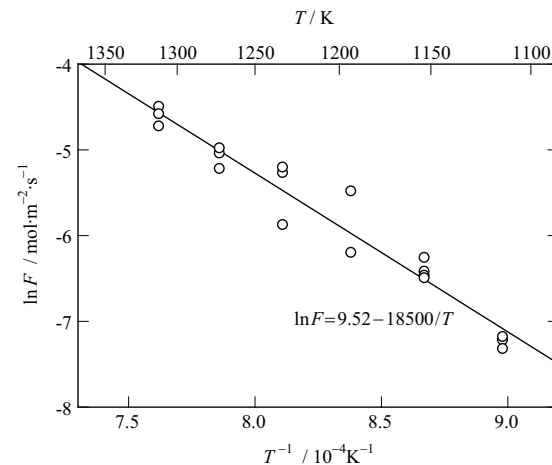


Fig. 4 Temperature dependence of carbon flux; SNCM815 was carburized in a propane atmosphere at 2.67 kPa.

度  $C_{i,calc}$  の偏差の自乗和の平均値  $SS$  がもっとも小さくなるものとした。

$$SS = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{C_{i,exp} - C_{i,calc}}{C_{i,calc}} \times 100 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

ここで  $N$  は実験点の総数である。

炭素濃度分布を求めるための浸炭条件は、温度 1193 ~ 1313 K、浸炭時間 5.4 ks、2.67 kPa のプロパン中で浸炭処理後直ちに水焼入れである。得られた結果を Fig. 5 のプロットで示す。この炭素濃度分布に対して  $a \sim f$  を求めたところ、次の  $D_0$ 、 $Q$  が得られた。

$$D_0 = 4.74 - 4.84C + 1.33C^2 \quad (10) \quad (10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$Q = 156 - 19.7C - 4.5C^2 \quad (11) \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

この  $D_0$ 、 $Q$  より求めた  $D$  を用いて計算した炭素濃度分布を Fig. 5 の実線で示すが、計算値は実測値とよく一致しており、これらを用いて以下の計算を行った。

## 4.2 炭素濃度分布に対する解析精度

### 4.2.1 炭素濃度分布に対する解析結果

炭素濃度分布に対する実測値と計算値の例として、浸炭時間  $t_c$  に対する拡散時間  $t_d$  の比を 3 としたときの結果を Fig. 6 に示す。計算に用いた  $F$  値は式 (6) から求めた  $6.87 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  である。実測値と計算値はいずれの場合も大きくずれていない。浸炭処理のみでは Fig. 5 のように実測値と計算値はよく一致していることから、ずれの原因は拡散処理中にあると考えられる。実測値のほうが計算値よりも高炭素側にずれていることから、拡散処理中にも何らかの浸炭源により浸炭が続いていた可能性が高い。その浸炭源としては、試片表面に生成した炭化物や煤などが考えられる。

### 4.2.2 断面組織観察

浸炭源を特定するために表面の断面組織観察を行った。Fig. 7 に時間 5.4 ks の浸炭のみを施した試片表面の断面組織を示す。最表面の白層は浸炭後に試片表面に施したニッケルめっきである。このニッケルめっきと母材との間に煤が析出しているのが観察され、その煤の厚さ  $T_g$  は  $3.2 \mu\text{m}$  であった。なお、炭化物はほとんど確認することができなかったため、炭化物が浸炭源である可能性は除外した。

### 4.2.3 浸炭源の特定

断面組織観察結果より煤が浸炭源となって拡散期へ移行した後も浸炭が続いていたと考えられるが、このことを確かめるために、煤を生成させた状態で拡散処理を施し、煤が消失していく経過を観察した。なお試片には、浸炭処理後にニッケルめっきを施して、拡散処理を行った。めっきを施したのは炉内にわずかに残存する酸化性ガスによって煤が減少するのを防ぐため

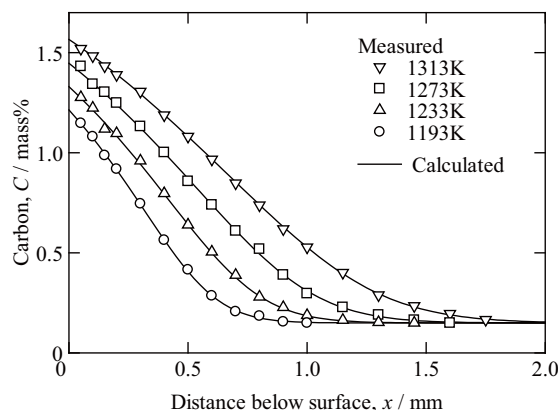


Fig. 5 Measured and calculated carbon profiles; SNCM815 was only carburized under a propane pressure of 2.67 kPa for 5.4 ks.

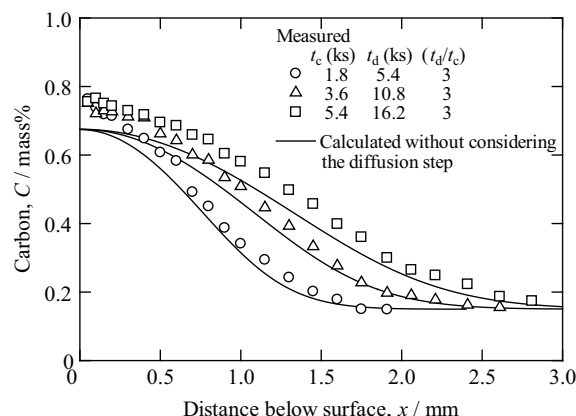


Fig. 6 Measured and calculated carbon profiles; SNCM815 was carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

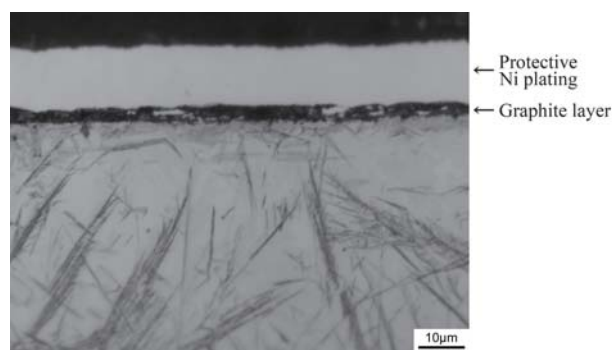
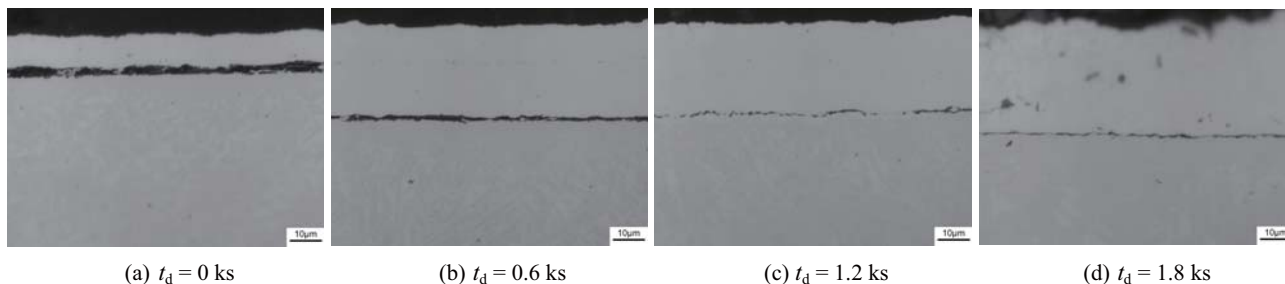


Fig. 7 Cross-sectional microstructure; SNCM815 was only carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa for 5.4 ks.



**Fig. 8** Changes in graphite layer thickness with diffusion time  $t_d$ ; SNCM815 was carburized at 1273 K for 5.4 ks under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

である。5.4 ks の浸炭のみ施した試片を 0.6, 1.2, 1.8 ks 間拡散を行った。その結果は Fig. 8 に示すように、加熱時間とともに  $T_g$  が減少し、1.2 ~ 1.8 ks では煤がほぼ消失している。このことから煤が浸炭源であることがわかる。なお、後述するが 5.4 ks の浸炭により生成した煤が拡散律速で浸炭したとすると、煤が消失するまでの時間は 1.42 ks であることが解析プログラムから見積もることができる。このことから、煤による拡散期の浸炭は拡散律速で進んでいると考えられる。

4.2.4 浸炭時間と煤の生成量の関係

Fig. 9 は温度 1273 K, 時間 1.8 ~ 10.8 ks の浸炭のみを施したときの  $T_g$  を  $t_c$  の平方根に対してプロットした結果である。このように  $T_g$  は浸炭時間の平方根に対してほぼ比例しており、その近似式は、

$$T_g = 0.044 \times t_c^{1/2} \text{ (}\mu\text{m)} \quad (12)$$

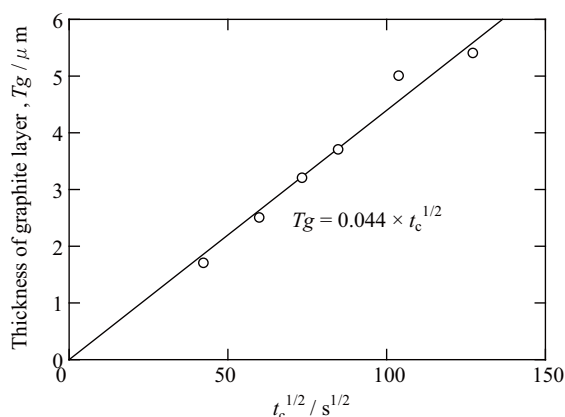
である。このように  $T_g$  が  $t_c$  の平方根に対してほぼ比例しているのは、煤の生成速度は拡散律速であることを示していると考えられる。すなわち鋼表面で浸炭ガスが煤となり、さらに煤が生成するためにはすでに生成した煤中を拡散して鋼表面まで到達し、そこで鋼表面を触媒にして煤になっていったと考えられる。

なお  $T_g$  は次式のように黒鉛の密度  $\rho_g$  を使って  $M$  へ変換できる。

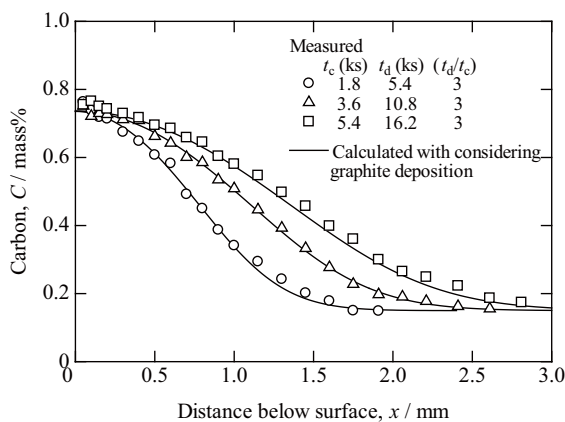
$$M = \frac{T_g \times \rho_g}{12 \times 0.11} \times 10^3 = 8.3 \times 10^{-3} \times t_c^{1/2} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2}\text{)} \quad (13)$$

4.2.5 煤の影響を考慮した解析

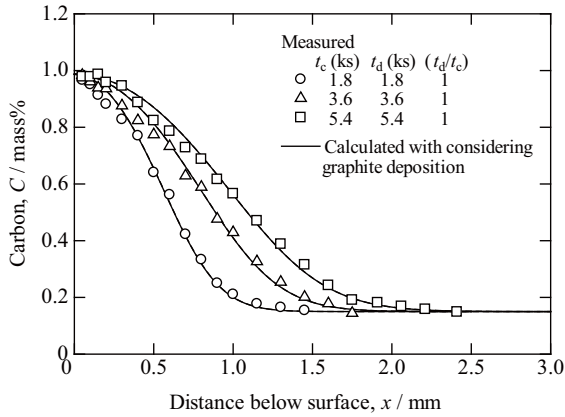
浸炭処理時に試片表面に生成した煤が浸炭源となり拡散処理移行後も煤が消失するまでの間、浸炭が続いていたと仮定して Fig. 10 の炭素濃度分布を計算し直した。この間の  $M$  は式 (13) から  $6.10 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  と求まり、この煤が浸炭終了後拡散処理に移行した後も煤がなくなるまで拡散律速で浸炭が続いていたとすると、その時間は 1.42 ks であることが解析プログラムによって見積もることができる。そこで  $t_c$  を 5.4 +



**Fig. 9** Relationship between the thickness of the graphite layers on the specimen surface and the square root of carburizing time  $t_c$ ; SNCM815 was carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa.



**Fig. 10** Measured carbon profiles and calculated ones which were considered with the graphite deposition; SNCM815 was carburized at 1273 K for  $t_d/t_c = 3$  under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.



**Fig. 11** Measured carbon profiles and calculated ones which were considered with the graphite deposition; SNCM815 was carburized at 1273 K for  $t_d/t_c = 1$  under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

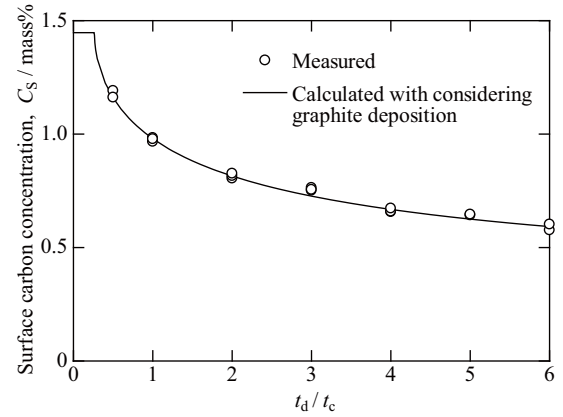
1.42 = 6.82 ks,  $t_d$ を 16.2 - 1.42 = 14.78 ks と補正して濃度分布を計算し直したところ, Fig. 11 に示すように実測値と計算値がよく一致した. 同様に  $t_c$  が 1.8 ks, 3.6 ks の試片についてもその  $T_g$  から  $t_c$  を補正して計算を行った. その結果も同図に示すとおり, 実測値と計算値はよく一致した. そのほかの処理条件についても同様に計算した結果, 実測値と計算値はよく一致した. このように, 浸炭処理時に試片表面に生成した煤の影響を考慮することにより SNCM815 でも本解析手法で計算可能であることがわかった.

ところで前報<sup>1)</sup>で検証した炭素鋼 S15CK において成立した規則性を, 煤が生成する SNCM815 についても調べると, Fig. 10 ではすべての曲線で  $C_s$  がほぼ一致している. これらの処理間では  $t_d/t_c$  が 3 であることが共通している. また例えば Fig. 11 に示すように  $t_d/t_c$  が 1 のときも  $C_s$  がほぼ一致している. ただし, Fig. 10 と Fig. 11 の  $C_s$  は, それぞれおよそ 0.74 とおよそ 0.98 と異なっている. したがって S15CK と同様に浸炭と拡散を同一温度で行う場合, 次のような規則性が存在することが予想される. すなわち,  $t_c$  と  $t_d$  の比が一定であれば  $C_s$  は同じ値を示す.

#### 4.2.6 表面炭素濃度と浸炭時間および拡散時間の関係

ここでは前項で予測した規則性の検証を行った. Fig. 12 に 1273 K で  $t_c$  と  $t_d$  の比を変えて処理を行ったときの  $C_s$  と  $t_d/t_c$  との関係を示す. 実測値と煤の影響を考慮した計算値は非常によく一致しており,  $t_c$  と  $t_d$  の比が一定であれば  $C_s$  はそれぞれの温度に応じて同じ値を示すことがわかった.

次に低合金鋼 SNCM815 のように煤が生成する条件



**Fig. 12** Changes in surface carbon concentration  $C_s$  with ratio  $t_d/t_c$ ;  $t_c$  and  $t_d$  are carburizing and diffusing time, respectively. SNCM815 was carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused below 0.133 Pa.

でも規則性が成立した理由について検討した. 煤が消失するまでの時間を  $t'$  とすると補正浸炭時間  $t'_c = t_c + t'$ , 補正拡散時間  $t'_d = t_d - t'$  となる. この  $t'$  を解析プログラムによって見積もり,  $t_c$  に対して整理したところ, Fig. 4 に示すように  $t'$  は  $t_c$  に比例した. したがって,  $t' = at_c$  と置くと,  $t'_c$ ,  $t'_d$  はそれぞれ,

$$t'_c = t_c + t' = t_c + at_c = (1+a)t_c \quad (14)$$

$$t'_d = t_d - t' = t_d - at_c \quad (15)$$

と表すことができる.  $t'_c$  と  $t'_d$  および  $C_s$  は規則性を満たすはずであるから  $t'_d/t'_c$  はある一定値となり,  $t'_d/t'_c = A$  (定数) と置くと,

$$\frac{t'_d}{t'_c} = \frac{t_d - at_c}{(1+a)t_c} = \frac{1}{1+a} \frac{t_d}{t_c} - \frac{a}{1+a} = A \quad (16)$$

となり, これを変形すると,

$$\frac{t_d}{t_c} = a + aA + A \quad (17)$$

と表すことができる. すなわち  $t'_d/t'_c$  が一定値であれば,  $t_d/t_c$  も一定値となることから規則性が成立する. このように, 煤が生成する場合でも,  $t'$  が  $t_c$  に比例しているため規則性が成立することがわかった.

## 5. まとめ

低合金鋼 SNCM815 に対してプロパン圧力 2.67 kPa, 温度 1273 K, 時間 1.8 ~ 5.4 ks で浸炭を行い, その後 0.133 Pa 以下で, 浸炭温度と同一温度で 1.8 ~ 21.6 ks 間の拡散を施した. 得られた結果は以下の通りである.

- (1) 表面濃度が固溶限に達するまでの段階での炭素流入速度  $F$  として次の近似式が得られた.

$$\ln F (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 9.52 - 18500/T (\text{K})$$

- (2) 炭素拡散係数の頻度因子  $D_0$ , 活性化エネルギー  $Q$  として次式を得た.

$$D_0 = 4.74 - 4.84C + 1.33C^2 (10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$Q = 156 - 19.7C - 4.5C^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- (3) 浸炭期に表面に煤が生成し,これが浸炭源となって拡散期に入ってから煤が消失するまで浸炭が続いていた.
- (4) 煤の影響を考慮して解析したところ, 実測値と計算値はよく一致した.
- (5) 数値解析および分析の結果から, 浸炭と拡散を同一温度で行う場合, 浸炭時間と拡散時間の比が一定であれば表面炭素濃度は同じ値を示すことを明らかにした.

## 参考文献

- 1) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 浦谷文博, 星野英光: 材料, **49** (2000) 1235.
- 2) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 綱沢栄二: 日本金属学会誌, **50** (1986) 845.
- 3) 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 回学術講演大会概要集 (1999) 39.
- 4) J. Wüning, G. Leyens und G. Woelk: Härtereitechn. Mitt., **31** (1976) 132.
- 5) 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, No.87 (1985) 46.
- 6) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. Met. Soc. AIME, **188** (1950) 553.
- 7) G. G. Tibbetts: J. Appl. Phys., **51** (1980) 4813.