

氏 名	市 原 睦 夫 いち はら むつ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 296 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	鋼の浸炭における合金元素の挙動と表面異常層の発生に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 田村今男 教授 森山徐一郎 教授 盛 利 貞

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は鋼の浸炭時における合金元素の挙動とそれに関連して発生する表面異常層について研究し、その結果をまとめたもので5編よりなっている。

第Ⅰ編では、はじめにこの研究の必要性、意義ならびに従来の研究の動向について述べている。すなわち、自動車用部品特に歯車のガス浸炭において、その焼入変形を僅少にするために、冷却速度の比較的遅い熱油焼入れを行なうが、その場合表面数ミクロンの厚さに軟質層が発生し、歯車の初期摩耗が大きく、騒音発生の原因となる。従来この層を異常層と呼び、冷却速度を大きくしたり、酸素の存在しない特別なふん囲気（水素—メタン系など）では発生しないといわれていた。

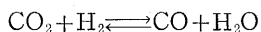
これらの点を再確認すると同時に一層詳細にその現象を追求するために、工業的ガス浸炭において発生する浸炭表面異常層の検討を行ない、(1) ガス浸炭熱油焼入れの場合に認められる異常層の光学および電子顕微鏡による観察によれば、オーステナイト結晶粒界に酸化物状の析出物があり、組織はツルースタイトになっていることを認めた。(2) 浸炭炉の形式によって異常層の差異は認められず、(3) 浸炭時間が長くなるほど異常層は厚くなる。(4) 冷却速度に大きく影響され、水焼入れ、冷油焼入れ、200°C 塩浴焼入れではほとんど発生しないが、冷却速度のおそい150°C 熱油焼入れでは著しく発生する。(5) 浸炭表面部の化学組成を EPMA を用いて分析し、表面部に Cr, Mn, Si などの合金元素が集まり、最高30%にもおよぶことを示し、その少し内部では合金元素は鋼中に含有される平均組成（1%内外）よりも減少していることを明らかにした。しかし、Mo, Ni ではこのような表面富化現象はおこらない。(6) これらのことから、異常層発生の原因は Cr, Mn, Si などの酸化しやすい合金元素が選択的に内部酸化をおこして酸化物となり、表面部の有効固溶合金元素濃度が低下するため、その部分の焼入性が低下し、熱油焼入れのように冷却速度のおそい場合には十分に硬化できず、ツルースタイト組織となって異常層が発生するものであることを明らかにしている。

第Ⅱ編では、浸炭ふん囲気と表面部における合金元素の内部酸化挙動との関連について研究室の実験に

よって詳細に研究した結果を述べている。すなわち、実験方法およびその精度について述べた後、蛍光X線分析法による異常層中の Cr, Mn の定量的分析法を考案し、EPMA を併用することによってふん囲気ガス、浸炭温度、浸炭時間の変動による Cr, Mn の分布を明確にした。

その結果、(1) ふん囲気が浸炭性になるほど、浸炭温度が上がるほど、また時間が長いほど表面の Cr, Mn 量が上昇することを認め、この結果より、Cr, Mn のオーステナイト中における拡散係数を概算し、過去の文献に見られる値とほぼ同程度であるという結果を得た。すなわち、浸炭中に試料の表面部で Cr, Mn などの合金元素が酸化され、固溶濃度が減少するから合金元素が内部より拡散して表面に集まってくことを示した。(2) 強浸炭性より脱炭性までの種々なふん囲気ガスによって浸炭した場合の Cr, Mn, Si, Mo, Ni の挙動を EPMA を用いて研究し、炭素ポテンシャルの増加と共に表面部の Cr, Mn の集中が増大し、しかもこれが酸素の濃度分布と一致していることを示した。このことから、表面部における Cr, Mn などの内部酸化を立証している。しかし、Mo, Ni などはこのような表面集中がおこらない。(3) 強浸炭性ガス中でも Cr, Mn が内部酸化をおこすことは重要な事実であるが、これはガス流量の不足による気膜内での物質移動抵抗のためでないことを立証した。(4) 水素—メタン系の無酸素ふん囲気ガス中で浸炭すると異常層を発生せず、これに CO ガスを添加するとある臨界量 (1.5%CO) までは異常層を発生しないが、それ以上で急速に発生し、約 5%CO 以上できわめて著しく発生するようになる。

次にこのような鋼中における合金元素の内部酸化の可能性について熱力学的な考察を行なっている。浸炭性ガスは一般に CO , CO_2 , H_2 , H_2O の 4 成分ガスを主成分とし、水性ガス反応



によって平衡し、露点を調節することによって炭素ポテンシャルを加減している。これにともなって酸素ポテンシャル (RTInPo_2) も変化する。本研究に用いた強浸炭性ガスでは大体酸素ポテンシャルが $-111,700 \text{ cal/mole}$ 程度、脱炭性ガスでは $-91,700 \text{ cal/mole}$ 程度のものであった。実際の浸炭炉内で果してこれらの成分ガスが平衡に達しているかどうかを $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガス比と $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ ガス比との両方から検討し、酸素ポテンシャルがほとんど一致していることを確かめた。研究に使用した鋼は Cr, Mn, Si, Mo, Ni などの合金元素を 1% 内外固溶したオーステナイト固溶体であるが、このような固溶体中における活量を考慮しても上記の酸素ポテンシャルのもとでは Cr, Mn, Si は十分に酸化され、Mo, Ni は酸化されないことが示された。この場合は強浸炭性になるほど異常層が発生しにくくならなければならないが、実験結果によると、ある程度以上の強浸炭性になると、浸炭性が增大するほど異常層の発生が著しくなる。これは普通の酸素ポテンシャルに酸化以外に CO による酸化も考えなければならないことを示している。すなわち、炭素の活量が高いときには、浸炭温度 (920°C) で CO が分解して遊離炭素を析出するが、その状態においても Cr, Mn は酸化される可能性を論じている。要するにふん囲気ガスによる合金元素の内部酸化には、酸素ポテンシャルによる通常の内部酸化と浸炭性ガス中の酸化があり、浸炭性の場合には強浸炭性になるほど異常層の発生が著しい。

第Ⅲ編では各種浸炭用合金鋼における異常層発生の様相について研究した結果を述べている。すなわち、(1) 現在工業的に用いられている浸炭鋼を使用する限り異常層発生の問題を完全に解決することではできない。(2) 経済性を無視すれば Mo, Ni を多く含有する鋼を使用すれば異常層発生の問題を解決でき

る。この場合、その鋼の焼入性倍数中に占める Cr, Mn の焼入性倍数の比率が0.4以下としなければならない。(3) 同一 Mn 量の場合、Mo の添加量を増すと Mn の表面部への集中が減少する。(4) Si については前編までの研究では特に詳細に取扱っていなかったが、内部酸化をおこして表面部に集中することが認められた。

第IV編においてはガス浸炭以外の浸炭の場合の異常層の発生について研究した結果を述べている。すなわち、(1) 液体浸炭の場合はガス浸炭で現われるような異常層は発生しないが、違った型の異常層を発生することがある。これについては今後の問題である。(2) 固形浸炭の場合はガス浸炭と同様な異常層を発生するが、一次および二次焼入れのための加熱時にスケールになってほとんど除去される。(3) ガス浸炭窒化のときも異常層が発生するが、低温短時間処理であるなめと窒素の固溶によって焼入性の低下が少ないために非常に軽減される。

第V編は総括で、以上の研究結果をまとめて述べ、異常層発生防止対策についてもまとめて述べている。

論文審査の結果の要旨

鋼部品の表面硬化法として浸炭法が工業的に最も広く用いられ、その重要性はますます高くなりつつあるが、問題点はきわめて多い。特に焼入変形を少なく、しかも十分に硬化して耐摩耗性を向上させることが浸炭の最も重要な要点であり、そのために焼入性の大きい Cr—Mo 鋼、Ni—Cr—Mo 鋼などが好んで使用される。ところが、これらの合金鋼においては浸炭表面部で数ミクロンの厚さに軟質層が発生し、精密部品特に自動車用歯車ではその初期摩耗が大きく、騒音発生の原因の一つになっている。従来この軟質層を異常層と呼び、困難な問題の一つに数えられていた。

本論文は、この異常層の成因が浸炭時の合金元素の挙動と密接な関係にあることに着目し、大量生産工程における浸炭作業上最も能率的で、管理が容易であり、かつ経済的にもすぐれたガス浸炭において最も顕著に発生する異常層について、光学顕微鏡、電子顕微鏡、蛍光X線分析、EPMA、ガスクロマトグラフなどを駆使してその異常層を金属組織学的に検討し、浸炭条件と異常層発生の様相を詳細に研究すると同時に、合金元素の内部酸化とそれにとまなう拡散の状態を詳細に追求し、熱力学的考察を行なって、異常層の成因を究明すると同時にその防止対策に論及したものである。

本論文の重要な成果は次の6項目に集約できる。

(1) 浸炭表面部の異常層にはオーステナイト結晶粒界に酸化物状の析出物があり、組織はツルースタイトになって、硬さが低いわけであるが、その部分の化学組成を EPMA と蛍光X線分析によって分析した結果、表面部に Cr, Mn, Si などの合金元素が集まり、最高30%にも及ぶことを示し、それより少し内部では合金元素濃度は鋼中に含有される平均組成(1%内外)よりも減少していることを明らかにした。しかも異常層における組織と、これらの合金元素の濃度分布と、酸素濃度分布の三者が一致する点から酸化物が生成されていることを立証した。これらのことから鋼中の Cr, Mn などは浸炭中に表面部で内部酸化をおこし、その部分の固溶濃度が減少するから合金元素が内部より拡散して表面に集まってくる。そして次々と酸化されてゆく。このようにしてこれらの酸化されやすい合金元素が表面部で酸化物となり、表面

部の有効固溶合金元素濃度が低下するため、その部分の焼入性が低下し、冷却速度の遅い場合には十分に硬化できず、ツルースタイト組織となって異常層が発生するという機構を提唱した。これはきわめて妥当な機構と考えられ、難解であった異常層の成因を解きほぐしたものといえる。

(2) Mo, Ni のように鉄よりも酸化されにくい合金元素では Cr, Mn のような表面富化現象は認められなかった。そして Mo や Ni を主なる合金元素とする鋼においては異常層は非常に発生しにくいことを明らかにした。これは内部酸化がおこらないからで、著者の研究結果からすれば当然の事であるが、新しい事実として注目される。これは著者の示した幾つかの異常層発生防止対策の一つの方向でもある。

(3) 酸素ポテンシャルの高い脱炭性ガスから、酸素ポテンシャルのきわめて低い強浸炭性のガスまでの種々なふん囲気ガスによって鋼を処理した場合、脱炭性ガスでももちろん Cr, Mn などの合金元素の内部酸化をおこすが、浸炭性ガスでは強浸炭性になるほど内部酸化が著しく、異常層の発生が顕著になる現象を発見した。

これは技術的にも、学問的にもきわめて重要なものと考えられる。さらに著者はこのような内部酸化の可能成について熱力学的な考察を行なっている。すなわち、酸素ポテンシャルの高い脱炭性ガス中では、1%内外の Cr や Mn を固溶しているオーステナイト中でこれらの合金元素は十分に酸化され、Mo や Ni は酸化されないことを示した。さらに浸炭性ガスでは普通の酸素ポテンシャルによる酸化のほかに CO による酸化も考えなければならないことを示し、ガス中の炭素活量が高いときには、浸炭温度で CO が分解し、遊離炭素を析出し、その状態においても Cr, Mn は酸化される可能性を論じている。すなわち、ふん囲気ガスによる合金元素の内部酸化には、酸素ポテンシャルによる通常の酸化と浸炭性ガス中の酸化とがあり、浸炭性の場合には強浸炭性になるほど異常層の発生が著しいことを考察している。

(4) 各種浸炭用合金鋼における異常層発生の様相について研究し、(a) 現在工業的に用いられている浸炭鋼を使用する限り、異常層発生の問題を完全に解決することはできない。(b) 経済性を無視すれば Mo, Ni を多く含有する鋼を使用するとこの問題を解決できるが、この場合その鋼の焼入性倍数中に占める Cr, Mn の焼入性倍数の比率が0.4以下としなければならぬ。(c) 同一 Mn 量の場合、Mo の添加量を増すと Mn の表面部への集中が減少する、などの工業上有用な結果を得ていると同時に異常層発生防止対策への指針を与えている。

(5) ガス浸炭以外の浸炭法で浸炭した場合、固形浸炭やガス浸炭窒化ではやはり異常層を発生するが、固形浸炭の場合には一次および二次焼入れのための加熱のときスケールとなって除かれるので實際上問題はほとんどなく、ガス浸炭窒化の場合は低温短時間処理であるため内部酸化はそれほど顕著ではなく、しかも窒素の固溶によって焼入性の減少がなく、異常層の発生は著しくない。液体浸炭の場合には異常層の発生は認められないが、他の違った型の異常性は認められる。

(6) 鋼の浸炭に関する研究は数えきれないほど多く行なわれているが、浸炭時の合金元素の挙動を取扱ったものは非常に少ない。本論文は結果的に見て、浸炭時における合金元素の挙動を明らかにした点にきわめて大きな特色がある。

以上要するに本論文は精密浸炭部品の浸炭上困難な問題の一つに数えられていた異常層の発生について、実験的に詳細に追求し、その成因と機構を解明すると同時に種々な工業上重要な知見を導出して異常

層発生防止対策への指針を与えたのみならず，従来ほとんど解明されていなかった浸炭時の合金元素の挙動を明らかにしたもので，学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。