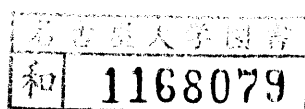


鋼への炭素、窒素侵入の高効率化に関する研究

奥 宮 正 洋



報告第 乙 第 4557 号

目 次

第 1 章 序論

1、緒言	1
2、鋼への炭素、窒素侵入に対する過去の研究とその問題点	2
3、特異組織の分類	5
4、特異組織発生の抑制法	21
5、本研究の目的と方針	21

第 2 章 純鉄および低炭素鋼のガス浸炭窒化における特異組織 発生限界炭素、窒素濃度

1、緒言	25
2、供試材および実験方法	26
2・1 供試材の化学組成および形状	26
2・2 実験装置および実験方法	26
3、実験結果および考察	29
3・1 各種特異組織の形態	29
3・2 各種特異組織の析出限界	31
3・3 処理条件および鋼種が特異組織発生限界に及ぼす影響	35
3・4 黒鉛の成因	39
4、結言	42

第 3 章 プラズマ浸炭における残留メタン濃度測定による 表面炭素濃度制御

1、緒言	43
2、供試材および実験方法	44
2・1 供試材の化学組成および形状	44
2・2 実験装置および実験方法	44
3、メタンの平衡分圧	49
4、実験結果および考察	52

4・1 炉内メタン濃度に影響を与える因子	52
4・2 表面炭素濃度に影響を与える因子	53
4・3 侵入炭素濃度とメタン分解量の関係	56
5、結言	62

第4章 メタンを用いたプラズマ浸炭における鋼箔試料の 炭素濃度制御

1、緒言	63
2、供試材および実験方法	64
2・1 供試材の化学組成および形状	64
2・2 実験装置および実験方法	64
3、実験結果および考察	66
3・1 導入メタン濃度と炉内メタン濃度の関係	66
3・2 炉内雰囲気採取位置による炉内メタン濃度の違い	66
3・3 試料寸法が侵入炭素量に及ぼす影響	69
3・4 処理時間に対する炭素濃度の変化	69
3・5 スーティングおよび脱炭の発生メカニズム	75
4、結言	76

第5章 メタンを用いたプラズマ浸炭における試料炭素濃度の予測

1、緒言	78
2、供試材および実験方法	79
2・1 供試材の化学組成および形状	79
2・2 実験装置および実験方法	80
3、実験結果および考察	82
3・1 光学顕微鏡組織	82
3・2 プラズマ電流が炭素侵入量に及ぼす影響	84
3・3 プラズマ電圧が炭素侵入量に及ぼす影響	84
3・4 プラズマ電流と炭素濃度増加係数の関係	88
3・5 プラズマ電圧による試料炭素濃度の予測法	90

3・6 試料炭素濃度の制御および予測	91
4、結言	94
第6章 プラズマ浸炭におけるプロパン利用による炭素侵入の 高効率化		
1、緒言	95
2、供試材および実験方法	95
2・1 供試材の化学組成および形状	95
2・2 実験装置および実験方法	96
3、実験結果および考察	97
3・1 炉内残留ガス	97
3・2 炉気炭素原子濃度	101
3・3 処理時間と試料炭素濃度の関係	101
3・4 導入プロパン濃度と試料炭素濃度の関係	104
3・5 プラズマ電流と試料炭素濃度の関係	107
3・6 プラズマ電圧と試料炭素濃度の関係	107
3・7 プラズマ電圧による試料炭素濃度の補正	110
3・8 試料炭素濃度の推定	113
3・9 プラズマ電力による試料炭素濃度制御の検討	115
3・10 スーティング発生の予測およびその防止法	118
4、結言	121
第7章 ガス浸炭窒化でのアンモニア増加処理による窒素侵入の 高効率化		
1、緒言	123
2、供試材および実験方法	124
2・1 供試材の化学組成および形状	124
2・2 実験装置および実験方法	123
3、実験結果および考察	126
3・1 鋼箔中窒素量と処理時間の関係	126

3・2 ボイド発生限界	126
4、結言	132
第8章 炭素、窒素侵入が機械的性質に及ぼす影響		
1、緒言	133
2、供試材および実験方法	133
2・1 供試材の化学組成および形状	133
2・2 実験装置および実験方法	134
3、実験結果および考察	138
3・1 炭素、窒素侵入が摩擦・摩耗特性に及ぼす影響	138
3・2 炭素、窒素侵入が疲れ強さに及ぼす影響	146
4、結言	157
第9章 炭素、窒素侵入高効率化の工業的応用		
1、緒言	158
2、炭素侵入高効率化の工業的応用	158
2・1 高濃度浸炭への応用	158
2・2 炭素濃度プロファイル制御への応用	162
2・2 スーティング発生の予測およびその防止への応用	162
3、生産炉における高濃度窒素処理	162
4、結言	164
第10章 総括	166
文献	172
謝辞	176

第1章 序論

1、緒言

鋼を強化し、かつその諸性質を向上させる表面硬化処理は種々ある。その中でも鋼を浸炭、あるいは、浸炭窒化によって強化させることは、今日多くの工業分野で広く効用され重要な役割を担っている。

特に近年、自動車の高出力化、軽量化および機械工業の発展に伴い、ギア、ボルト、ナット等の表面硬化処理として様々な方法が研究され、徐々に実用化されつつあるが、この種の表面硬化法としてはガス浸炭法が最も一般的で、また技術的にほぼ確立した状態にある。

一方、原理的にはガス浸炭法と類似の方法で、浸炭ガスに少量のアンモニアガスを添加し、浸炭と同時に鋼中に少量の窒素を拡散させて浸炭層の主要な性質を著しく改善させるガス浸炭窒化法がある。

従来のガス浸炭窒化処理は、1123K付近まで昇温させた処理炉内で、プロパン分解吸熱型炉気に一定のアンモニアを添加することによって、鋼中に炭素と窒素を同時に固溶する表面強化法である。その際、鋼中へわずか0.2~0.4mass%窒素を固溶させることにより、浸炭層の主要な性質である耐摩耗性、耐疲れ性、焼戻し軟化抵抗および焼入性を向上させることができる。

しかし、現状のガス浸炭およびガス浸炭窒化処理では、侵入する炭素量および窒素量によって、ボイド、セメントイト等の各種特異組織が発生するとともに、鋼中の炭素量、窒素量が増減し、目標とできる炭素量、窒素量に制限がある。例えば、高濃度で厚い浸窒層を得るために、炉内雰囲気中のアンモニアを高濃度と

すると、ボイドが発生し鋼中空素量が減少する。そのため雰囲気中のアンモニア濃度を低く抑える必要があり、目標とする深さの浸窒層を得るためには処理時間を長くせざるをえない。

ボイド、酸化物、窒化物、黒鉛等の各種特異組織の発生メカニズムとその防止法は解明させなければならない重要な問題点であり、今日も盛んに研究されている。本研究では、気体と固体の界面における反応を利用した鋼中への炭素、窒素侵入に際して発生する各種特異組織の発生条件を明確にし、その発生メカニズムを解明するとともに、それら特異組織を発生させず、鋼中へ炭素、窒素を高効率に侵入させる方法の検討を目的とした。

2、鋼への炭素、窒素侵入に対する過去の研究とその問題点

鉄系材料に高温で炭素、窒素を拡散させて硬化し各種特性を向上させる方法は種々ある。古くは、木炭に浸炭促進剤を添加した、いわゆる固体浸炭材中に埋没する固体浸炭、アルカリ金属青化塩を浸炭剤として行う液体または塩浴浸炭が用いられている。そして近年は、気密炉中に浸炭性ガスを導入することにより浸炭を行うガス浸炭法が実施されている。さらに浸炭性ガスを加熱された低真空雰囲気炉中で鋼と反応させる真空浸炭や、それをグロー放電下で加速浸炭するプラズマ浸炭などが行われつつある。これらはいずれも鉄の A_1 変態点以上の温度、すなわち鉄-炭素状態図で侵入炭素の溶解量の多いオーステナイト相での処理であり、表面層への拡散によって得られた高炭素のオーステナイト相は、その後の焼入れ急冷によってマルテンサイト相に変わり硬化するものである。一方、窒化は A_1 変態点以下の温度での処理で、鉄はアルファ相、別名フェライト相を対象に

して行われる。この相は窒素の溶解度が低く、したがって、鉄系の窒化物層が形成され、この硬化層とフェライト相への窒素の拡散層を利用する。古くからの窒化法は濃度の高いアンモニアガス中で、窒化によって高い硬さが得られる窒化用鋼、(JIS SACM1)あるいはステンレス鋼(例えばSUS304等のオーステナイトステンレス鋼)、工具鋼(例えばSKD61)を処理するガス窒化であるが、他に機械構造用鋼、鋳鉄、またときには耐熱鋼やステンレス鋼を金属青化塩浴中で窒化する、いわゆる塩浴窒化、あるいは浸炭性ガスとアンモニアガスを混合した雰囲気を使用するガス軟窒化がある。また、処理温度が A_1 変態温度以下の853Kでコストが安く、廃棄ソルト中に含まれるシアン化物がごく微量であるアルカリ金属シアン酸塩を使用する新しい軟窒化処理(TF法)もある。なお、軟窒化とは鋼の表面から窒素だけを侵入させる純窒化に対し、窒素と炭素を同時に浸透させる処理のことである。さらに窒素ガスを雰囲気とする低真空グロー放電下で窒化するイオン窒化も行われている。

以上の浸炭処理と窒化処理以外に浸炭窒化処理がある。この処理はオーステナイト相中で炭素と窒素を同時に侵入拡散させる方法で、浸炭性ガスにアンモニアガスを添加した雰囲気を使用するのであるが、オーステナイト中に窒素を固溶させる処理であるのでアンモニアの添加量はガス軟窒化に比べて少ない。

本研究では、気体雰囲気中の浸炭および浸炭窒化、つまりガス浸炭窒化、プラズマ浸炭を用いて、炭素、窒素を侵入させた際の各種特異組織発生条件とその発生メカニズム、および特異組織発生を防止しつつ、炭素、窒素の侵入を高効率化することについて検討を行ったので、それらに関する過去の研究に付いて述べる。

(1) ガス浸炭窒化処理において発生する各種特異組織に関する研究

鋼材に炭素、窒素を同時侵入させる際に固溶窒素量を増大させる目的で炉内雰

囲気を高アンモニアにすると、ボイドが生成することをPrenosil⁽¹⁾が最初に公式に発表し、Sievertの法則によりガス圧の算出も行った。さらにHolm⁽²⁾はボイド周辺のE P M A観察を行いボイドは窒素分子が作成した空孔であると報告した。Daviesらはボイド発生条件の考察を行い⁽³⁾、またSlyckeらはボイドの生成について言及するとともに⁽⁴⁾、ボイドの詳細な観察を行った⁽⁵⁾。また、新美ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾、恒川ら⁽⁸⁾もボイドの形態およびその発生条件に付いて報告している。ガス浸炭と同様、反応進行中に鋼中の酸素と親和力の高いシリコン等の合金元素が、表面層に拡散した酸素と結合し、オーステナイト粒界に酸化物を形成するという報告が、Simonら⁽⁹⁾、新美ら⁽⁵⁾、大友ら⁽¹⁰⁾によって報告されている。一方、黒鉛の成因について、早くはValentine⁽¹¹⁾が論じたが、黒色部すべてを黒鉛と判断し、ボイドとの区別が不明瞭であった。また、滝島⁽¹²⁾は一酸化炭素とアンモニアの混合ガス中で、1173K、25.2ks処理した低炭素鋼箔に、セメンタイトと黒鉛が存在することをX線回折で観察している。別に、白銑の黒鉛化に及ぼす添加元素および処理雰囲気の影響について沢村⁽¹³⁾および井ノ山らの報告⁽¹⁴⁾等がある。

(2) プラズマ浸炭法を用いての炭素侵入の高効率化に関する研究

減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、炭素を被処理材に衝突侵入させるプラズマ浸炭は、高温処理が可能で、被処理材表面を均一に浸炭でき、かつ浸炭ガスの消費が少ない等の利点があるとTitusは報告している⁽¹⁵⁾。そこでガス浸炭等の従来の浸炭方法に代替すべく、様々な研究が成されている。

Grube⁽¹⁶⁾は試料への侵入および炉壁等への付着により浸炭中に消費される炭化水素ガスの量を、導入ガスと排出ガス中の炭化水素ガス量の差より求めた。その結果、炉内滞留時間が長いほど試料に侵入する炭素量は少なくなり、浸炭中に消費される炭化水素ガス量は多くなった。また、窒素ガスを混合して浸炭ガスを

希釈すると、侵入炭素量は減少し、消費される炭化水素ガスは増加した。

Casadesusら⁽¹⁷⁾は炉内ガス中メタン量を質量分析計により分析しつつ、試料へ侵入した炭素量を熱天秤により連続測定した。侵入炭素量に炉内メタン量が影響を与え、高処理温度ほど試料への炭素侵入効率が向上することを明らかにした。

Legge⁽¹⁸⁾はプラズマ電力調整装置を用いての侵入炭素量制御を試みた。しかし、最終的な表面炭素濃度の調整は、Grube⁽¹⁶⁾と同様に拡散期を処理中に設けることにより行っている。

上記の他にも浸炭期、拡散期を設けた処理についてTonchevら⁽¹⁹⁾およびBoothら⁽²⁰⁾が報告している。

ここまで鋼中への炭素、窒素侵入に伴い発生する特異組織に関する研究を概述したが、そのほとんどが現象の追求にとどまり、深く解釈されていない。また各々の特異組織を明確に分類することが試みられておらず、炭素、窒素侵入のメカニズムおよび炭素、窒素侵入が特異組織発生に及ぼす影響について十分に解釈がされていない。そこで、発生する特異組織の形態とその発生条件について分類し、発生メカニズムに対する色々な説について討論する。

3、特異組織の分類

処理条件と試料炭素、窒素濃度の関係および現出特異組織について以下に示す。

Fig.1-1は処理温度1123K、露点274.5K、炉内アンモニア量0.11vol%の雰囲気中で、低炭素鋼材の0.2mm厚さの箔と30mm直径の丸棒を同時に処理し、各時間保持後、水冷し、箔および丸棒の表面の炭素、窒素量を分析し、時間的变化を求

めたものである。鋼箔も丸棒表面部もその炭素、窒素濃度はそれぞれ約一定値に到達する。これは炭素量がガスの炭素ポテンシャルで落ち着くと同時に、窒素にもあたかも窒素ポテンシャルが存在するかのような挙動を示している。ところが、露点が高い、または炉内アンモニア量が多いときはこの変化は一定値をとらない。

Fig.1-2は露点が高く、炉内アンモニア量が多い、いわば低炭素、高窒素型の雰囲気処理B（露点273.5K、炉内アンモニア量0.85vol%）、露点が高く、炉内アンモニア量が多い、高炭素、高窒素型処理G（露点268K、炉内アンモニア量0.5vol%）、高炭素、低窒素型H（露点267.5K、炉内アンモニア量0.29 vol%）、および低炭素、低窒素型I（露点273.5K、炉内アンモニア量0.19vol%）の1123Kの実験4例について、0.2mm厚さの純鉄箔の炭素、窒素量の時間変化を示したものである。低炭素、高窒素型のBでは、窒素量は処理時間開始後1.8ksで最高値1.4mass%に到達し、その後急激に減少する。一方、炭素量は約7.2ks後、約0.6mass%で安定する。この試料の断面をバフ研磨状態で光顕観察すると、表面層にFig.1-3のような黒色部が観られる。また露点の低い高炭素型処理G、Hでは、炭素量が約3.6ks後から急激に増加しているが、これら試料には2%ナイトル腐蝕組織にFig.1-4のような塊状の白色層が観られる。これはE PMA、X線回折でセメンタイト相であることが確認できる。またバフ研磨後の光顕観察で、両実験試料とも黒色部の存在を認めたが、中でも高アンモニア、高窒素型のGはFig.1-5に観られるように特に多い。そしてこれらの黒色部は処理1.8ks後の試料から認められた。また、低炭素、低窒素実験Iでは、Fig.1-1の実験例と同様に約3.6ksから炭素、窒素量ともに一定値をとる。

この試料のバフ研磨後の光顕観察では、Fig.1-6に示すように表層に黒色部は認められず、また2%ナイトル腐蝕組織は、オーステナイトを含んだマルテンサイトといわゆる通常の焼入れ組織であった。

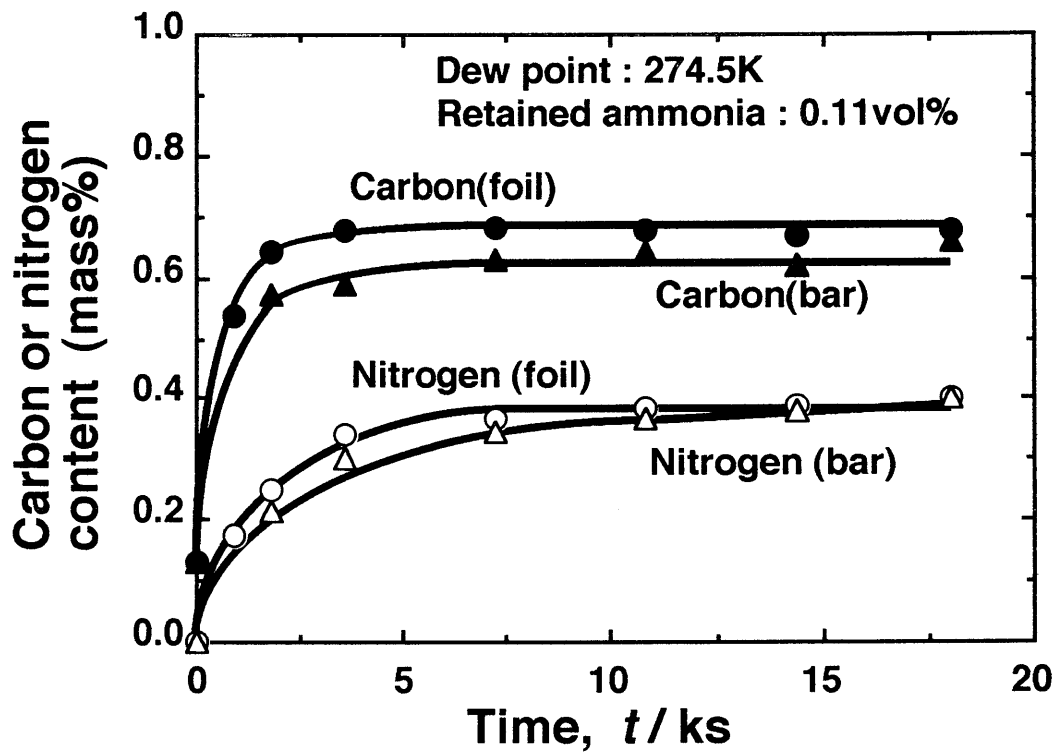


Fig.1-1 Relation between treating time and carbon or nitrogen content of bar surface and foil in low carbon steel.

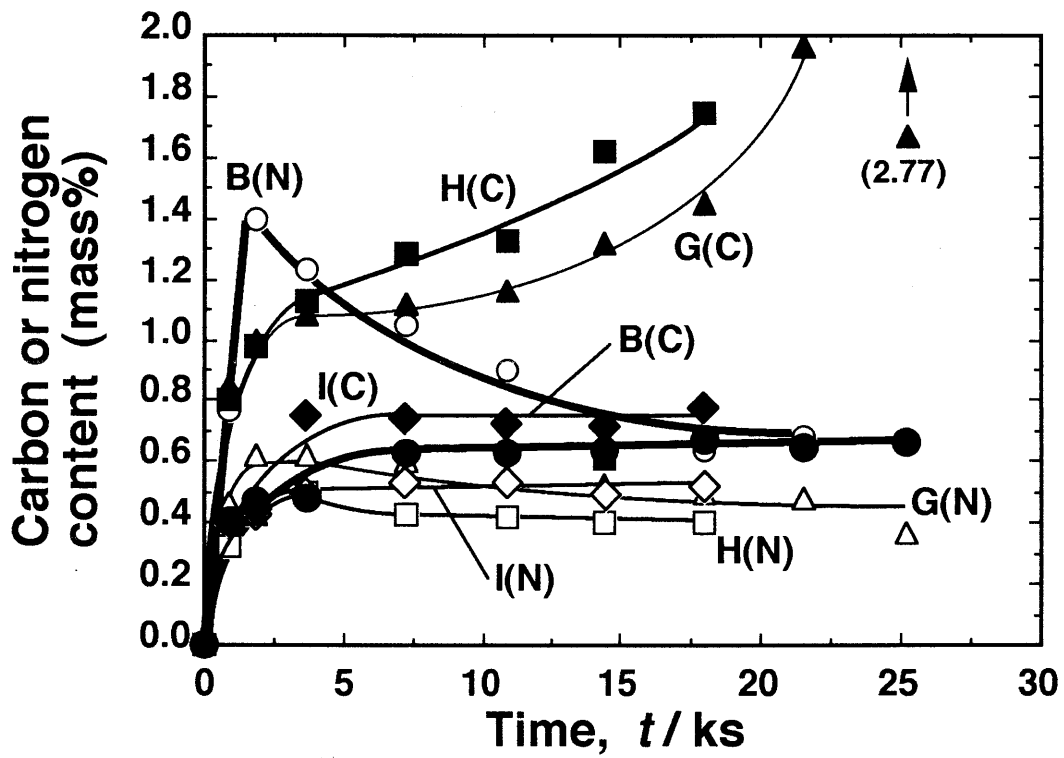


Fig.1-2 Relation between treating time and carbon or nitrogen content of pure iron.

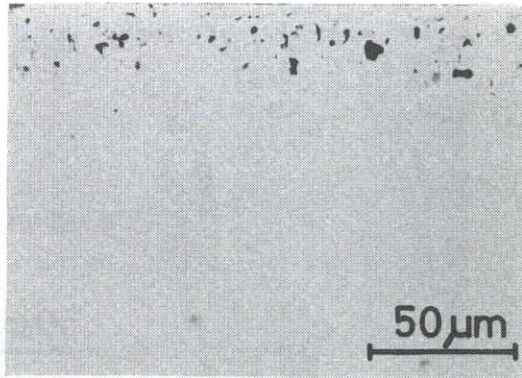


Fig.1-3 Cross section optical micrograph showing voids on gas carbonitrided pure iron specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:25.2ks, Dew point:277.5K, Retained ammonia:0.85vol%, As polished).

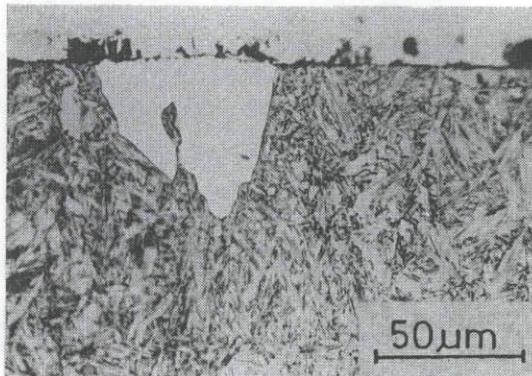


Fig.1-4 Cross section optical micrograph showing cementite on gas carbonitrided pure iron specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:18.0ks, Dew point:267.5K, Retained ammonia:0.29vol%, 2% Nital etched).

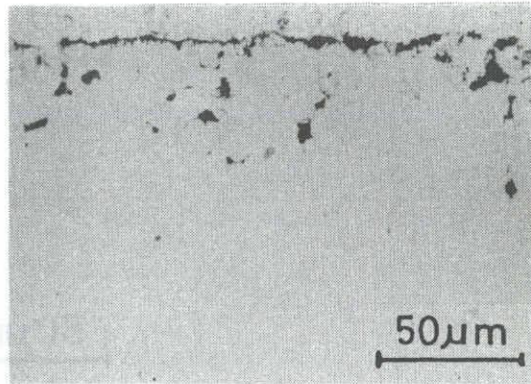


Fig.1-5 Cross section optical micrograph showing voids on gas carbonitrided pure iron specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:25.2ks, Dew point:268.0K, Retained ammonia:0.50vol%, As polished).

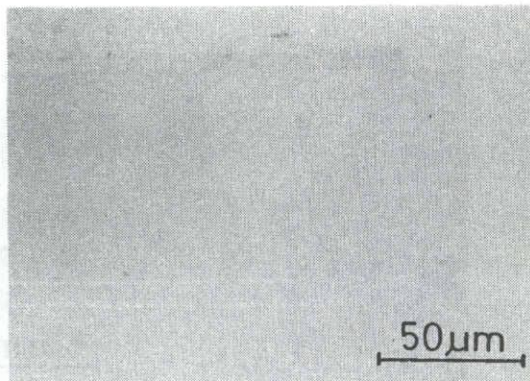


Fig.1-6 Cross section optical micrograph of gas carbonitrided low carbon steel specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:18.0ks, Dew point:272.5K, Retained ammonia:0.19vol%, As polished).

低炭素鋼の代表 4 実験例として、低炭素、高窒素型の処理 Q（露点 273.5K、炉内アンモニア量 0.43vol%）、高炭素、高窒素型 P（露点 267.5K、炉内アンモニア量 0.49vol%）、高炭素、低窒素型 S（露点 267.5K、炉内アンモニア量 0.12vol%）、および低炭素、低窒素型 T（露点 273.9K、炉内アンモニア量 0.10vol%）について、炭素、窒素量の時間的変化曲線を Fig.1-7 に示す。低炭素鋼も純鉄の場合と同様の傾向を示すが、高窒素型処理における最高窒素量は純鉄よりやや低い値をとる。そして Fig.1-8 に示す低炭素、高窒素処理 Q の 1123K、18ks 処理のバフ研磨状態の光顕写真、Fig.1-9 に示す高炭素、高窒素処理 P の 2% ナイタル腐蝕の光顕写真より、黒色相は処理中のオーステナイトの粒界に多数発生し、純鉄よりも低炭素鋼の方が量が多いことが判る。高炭素処理に観察されるセメンタイトも、低炭素鋼では小塊が凝集した様相を呈しており、特に、高炭素の場合の黒色部はセメンタイトに接触した位置と粒界に観察される。

以下に、現出する特異組織を分類しその形態を述べる

(1) ボイド

高窒素型処理で現出するもっとも一般的な特異組織はボイドである。これは試料を液体窒素で冷却した後、破断して得られる脆性破面の SEM 観察により、Fig.1-10 に示すように粒界に沿って滑らかな内面をもつ空孔となっていることがわかる。低炭素高窒素型処理では純鉄、低炭素鋼ともにその黒色部はボイドのみで、SEM、EPMA、X線回折ではいずれも他の特別な相は同定されない。

ガス浸炭窒化処理で現出する黒色部がボイドであるという報告はこれまでもなされている^{(1) - (8)}。炉内アンモニア量の多い高窒素雰囲気では、試料処理後急激に窒素を吸収し、0.9ないし 3.6ks で最高値に達し、その後急激に窒素を放出し始めることが判った。窒素侵入機構は一般に次のような解釈がなされている。

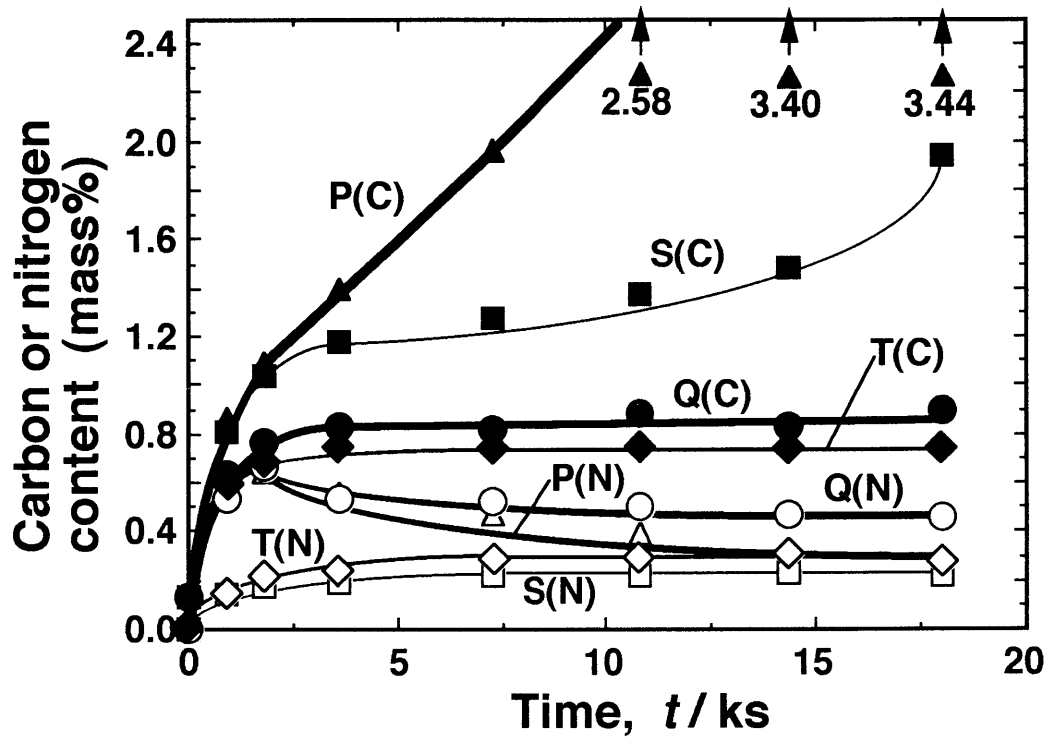


Fig.1-7 Relation between treating time and carbon or nitrogen content of low carbon steel.

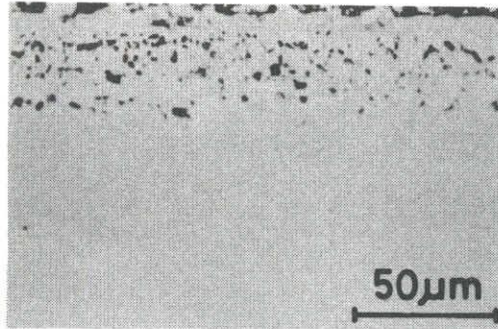


Fig.1-8 Cross section optical micrograph showing voids on gas carbonitrided low carbon steel specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:18.0ks, Dew point:273.5K, Retained ammonia:0.43vol%, As polished).

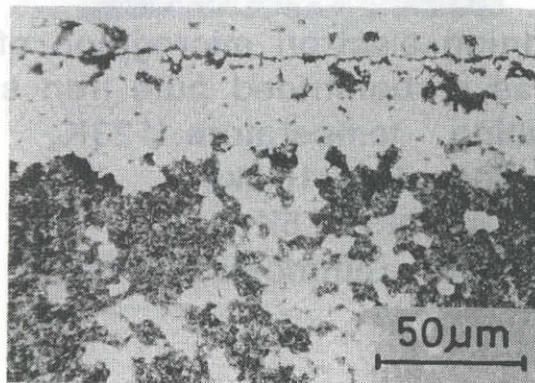


Fig.1-9 Cross section optical micrograph showing cementite and voids on gas carbonitrided low carbon steel specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:18.0ks, Dew point:267.5K, Retained ammonia:0.49vol%, 2% Nital etched).

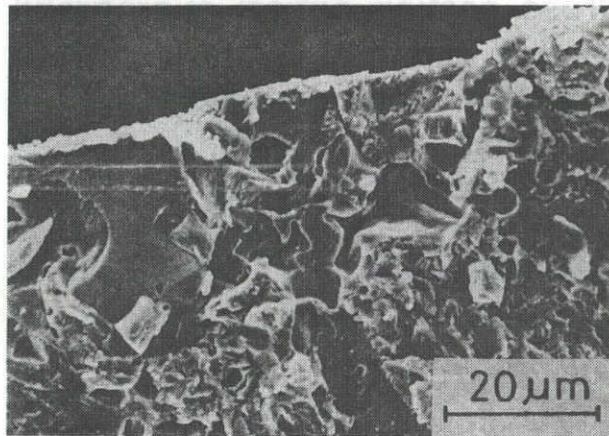
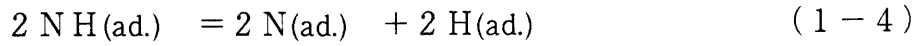
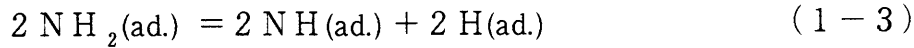
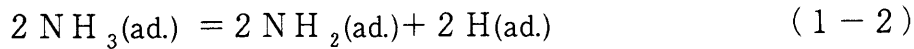


Fig.1-10 Scanning electron micrograph of brittle fracture of gas carbonitrided pure iron specimen (Treating temperature:1123K, Treating time:18.0ks, Dew point:267.5K, Retained ammonia:0.49vol%,).



つまりアンモニアが鉄表面に吸着され、分解して窒素が鉄中に侵入拡散する。

いま一つは、



雰囲気中の窒素ガスが鉄表面に吸着され、原子状になって鉄中に侵入拡散する。

窒素ガスから鉄中に入る窒素量は多くの研究者によって計測されているが、1123K、 1.01×10^2 kPaの窒素雰囲気中で約0.03mass%である。プロパン分解吸熱型雰囲気中の窒素ガス濃度を約50vol%、分圧を 0.5×10^2 kPaとすると、Sievertの法則からこの分圧における窒素の侵入量は0.02mass%となる。実験で得られる0.6mass%の窒素濃度を得るには、窒素ガスの分圧は約 8.0×10^4 Paとなり、その圧力で鋼中 γ 粒界に窒素ガスを析出し、ボイドを出現させることになる。



この黒色部についてはValentine⁽²¹⁾が黒鉛粒説を、Simonら⁽²²⁾が酸化炭窒化物説を唱えたことがある。このようなボイドは、酸素を含まない雰囲気ガス、例えばアンモニア分解ガス ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) + アンモニア雰囲気でも、アンモニア量が高い場合は、純鉄、低炭素鋼箔いづれも窒素量の上昇、下降に伴って出現するとGrabke⁽²³⁾が報告している。アンモニア分解ガスで処理した際の炭素、窒素量の時間的変化をFig.1-11に示す。処理後の試料断面の光顕写真をFig.1-12に示す。

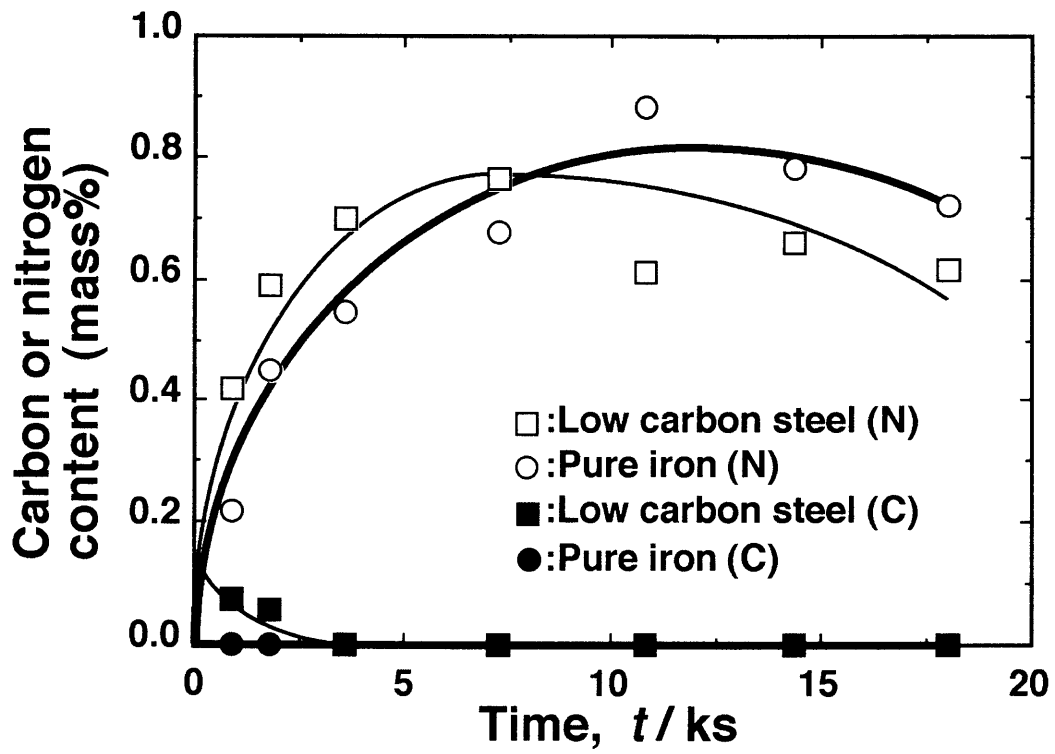


Fig.1-11 Relation between treating time and carbon or nitrogen content of pure iron and low carbon steel treated by ammonia cracked gas. (1123K)

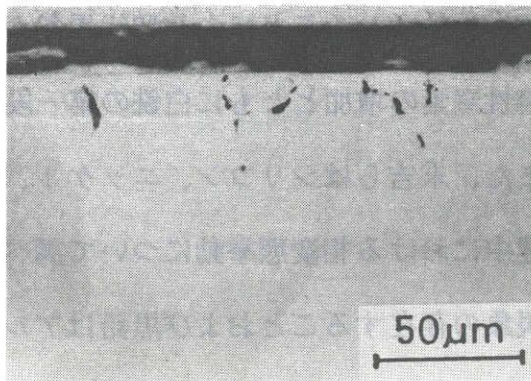


Fig.1-12 Cross section optical micrograph of pure iron treated by ammonia cracked gas (Treating temperature:1123K, Treating time:10.8ks, Ammonia cracked gas+retained ammonia: 1.04vol%, As polished).

(2) 黒鉛

高炭素、高窒素型処理では、ボイドとともに黒鉛が析出することがE PMA、SEM、X線回折で知られた。試料断面を電界研磨し、研磨面をエチルアルコールで洗浄した後に浮き出た黒鉛を、SEM、E PMAにより観察するとFig.1-13に示すようになる。

ガス浸炭窒化における黒鉛の成因は詳細にされていないが、鑄鉄の黒鉛化についてはいくつかの説がある。張らは溶融鑄鉄中に窒素、アルゴンおよび二酸化炭素等を直接吹き込み気泡分散させることにより球状黒鉛が形成されることを報告し⁽²⁴⁾、谷村らは可溶性窒素の増加とともに白鉄の第一段黒鉛化は困難になると報告している⁽²⁵⁾。また、末吉らはシリコン、ニッケル、コバルトを含む亜共析合金鋼の等温変態処理中における相変態挙動について調べ、オーステナイトから直接黒鉛が析出する現象の存在することおよび黒鉛はアルミナのような介在物の表面で不均一核生成することを報告した⁽²⁶⁾、さらにシリコン、ニッケル、コバルトを含む鋼でオーステナイトから直接黒鉛が析出する際の黒鉛核生成機構を、炭素原子の凝集過程、鉄原子の移動過程、臨界核の形成過程の一連の3過程から説明し、シリコン、ニッケル、コバルトを添加すると、オーステナイト中の炭素の活量が増加しこれらの元素がマイクロ偏析することによって、炭素原子の凝集が容易になると報告している⁽²⁷⁾。滝島⁽¹²⁾は一酸化炭素とアンモニアの混合ガス中で、1173K、25.2ks処理した低炭素鋼箔に、セメンタイトと黒鉛が存在することをX線回折で観察しているが、ガス組成は、いわゆる吸熱型炉気ではなかった。

(3) 酸化物

新美らは、低炭素鋼を供試材に用い、浸炭窒化を18ks以上行くと、試料の一部にSi、Mnの酸化物が存在することをE PMAで確認し、この酸化物は、純鉄に

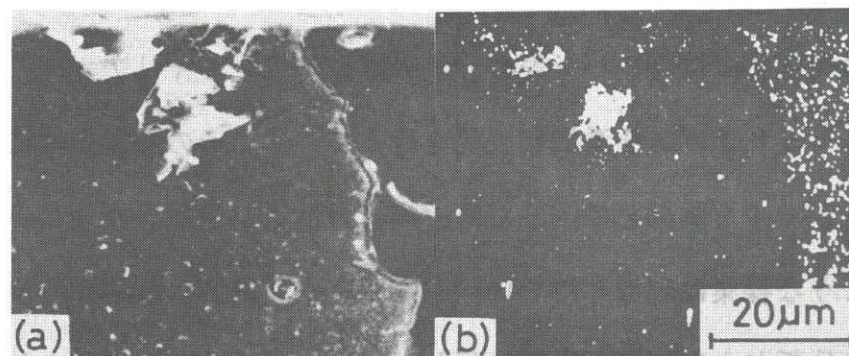


Fig.1-13 EPMA analyses of carbonitrided specimens
(Treating temperature:1123K,
Treating time:21.6ks,
Dew point:268.0K,
Retained ammonia:0.50vol%
As electrolytic etched).
(a) Secondary electron image,
(b) C-K α X-ray image.

においては観察されず、また低炭素鋼でもすべての実験について得られるものではないと報告している^{(6) (7)}。さらにこの報告の中で、酸化物の出現は雰囲気のカーボンポテンシャルや炉内アンモニア量とは関係なく、ボイドや黒鉛のように窒素量や炭素量と直接の関係がなく、またこれは黒色部として明らかに識別できる、ボイド、黒鉛とは別の位置で観察されるものが多い。このことからSemenova⁽²⁸⁾の言う、oxycarbonitrideのような含酸素化合物として光顕観察可能なものとも異なっていると述べている。

(4) 煤の発生 (スーティング:Sooting)

ガス浸炭窒化ではプロパン等の分解吸熱型炉気をキャリアガスに用い、プロパン等のエンリッチガスを添加し浸炭を行っている。その際露点等によってカーボンポテンシャルを制御しているため、炭素の供給が過剰となりスーティングが発生するような操業は起こりにくい。しかし真空浸炭、プラズマ浸炭のように炉内雰囲気の詳細分析および制御が詳細に行われておらず、また理論値よりも過剰な炭化水素ガスを添加する浸炭法では、雰囲気から過剰な炭素の供給が行われ、浸炭に関与しない分解した炭化水素ガスが煤となって炉内に存在することになる。炭化水素ガスの分解は高温ほど進むため、真空浸炭のように炉内にグラファイトヒータの存在する場合は、品物の温度よりも高温となっているグラファイト上に、煤は析出し、発熱体の寿命を短くする。また、試料表面に極度のスーティングが発生すると浸炭の不均一を生じさせる。

炭化水素ガスが品物の表面で直接分解して浸炭を行う真空浸炭法では、品物と炭化水素ガスとが均一に接触する必要がある。また厳密には、品物の表面積に対応した適当な炭化水素ガス量と圧力との関係を与える必要がある。真空浸炭、プラズマ浸炭は、処理温度が高く浸炭速度が速いが、浸炭深さを浅くする場合は、そ

の調節がむづかしい。浸炭温度を下げる方法はあるが、真空浸炭、プラズマ浸炭の特徴である浸炭時間短縮のメリットを失うことになる。

炭化水素が分解して浸炭作用を考えると考えれば、未分解の炭化水素を常に鋼と接触するような状態を維持させねばならない。そのため、適当なかくはんが必要である。かくはん効果を高めるためには、ある程度、窒素ガスで希釈する方法は妥当である。しかし、ランニングコストは高くなるという欠点がある。

4、特異組織発生の抑制法

前に述べたように、特異組織発生のメカニズムが多種多様であるため、それを抑制する本質的な防止法が確立されていないのも当然であるといえる。また、各種特異組織発生の、侵入炭素、窒素量、つまり処理雰囲気カーボンポテンシャル、炉内アンモニア量が及ぼす影響は明確にされていない。そこで実際の操業では、各種特異組織が発生する限界処理条件で浸炭窒化処理を行うのではなく、限界より低い炭素、窒素量を目標として処理を行い、特異組織発生を防止している。よって疲れ強さ等の機械的性質の向上にも限界があり、浸炭窒化により最高の材料特性を得ているわけではない。

5、本研究の目的と方針

既述したごとく、鋼への炭素、窒素侵入およびそれにともない析出する各種特異組織に関する膨大な研究にもかかわらず、炭素、窒素侵入逸脱機構および特異

組織発生メカニズムに関してはいろいろな説があり、さらにそれを抑制する本質的な防止法が確立されていないのが実情である。

これは、特異組織の形態およびその成因に対する解釈が様々で、また炭素、窒素の時間的変化と特異組織発生との関係を総合的に考察していないことが要因であると思われる。本研究では、特異組織発生限界炭素、窒素濃度を求め、その発生メカニズムを解明すること、およびそれら特異組織を発生させず、鋼中へ炭素、窒素を高効率に侵入させる方法について以下の3点を明確にすることを目的とした。

(1) カーボンポテンシャルおよび炉内アンモニア量を変化させることにより、侵入炭素、窒素量を変化させ、特異組織発生に及ぼす影響を検討するとともに特異組織発生メカニズムを解明し、特異組織発生限界炭素、窒素濃度を求める。

(2) プラズマの電気的エネルギーを利用しての鋼中への炭素侵入の高効率化を行い、炭素侵入へ影響を及ぼす因子について総合的に考察する。

(3) ガス浸炭窒化において、窒素侵入性ガスであるアンモニアの炉内濃度を時間的に変化させることにより、鋼中への窒素侵入の高効率化を行い、窒素侵入へ影響を及ぼす因子について総合的に考察する。

さらに、具体的な研究方針は以下のとおりである。

1) 純鉄および低炭素鋼の特異組織発生の限界炭素、窒素濃度(第2章)

第2章では純鉄および低炭素鋼を供試材に用い、処理温度と処理時間を変化させ、各種特異組織の発生限界炭素、窒素濃度を求めた。また、特にその発生メカニズムが明確にされていない黒鉛の発生に注目し、その析出条件および発生メカニズムについて検討した。

2) プラズマエネルギーによる炭素侵入の高効率化に関する考察(第3～6章)

第3章ではプラズマ浸炭における炉内雰囲気分析法の開発を試み、浸炭条件による炉内雰囲気の変化について調査した。また、低クロム合金鋼を供試材に用い、浸炭条件および炉内雰囲気が表面炭素濃度に与える影響を検討した。第4章では短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる低炭素鋼および工業用純鉄の箔を供試材に用いてプラズマ浸炭を行い、試料表面積、炉内メタン量等の処理条件が試料炭素濃度、および組織に与える影響について調べた。またスレーティングおよび特異組織発生のメカニズムについても考察を行った。第5章ではプラズマ電流およびプラズマ電圧を変化させて浸炭を行い、それらが試料中への炭素侵入に与える影響について調査した。また処理後の試料についての組織観察を行った。さらにはプラズマ電流、プラズマ電圧および処理時間により処理中の試料の炭素濃度を計算する方法について検討を行った。第6章ではメタンに代えて、一分子当たりの炭素原子数がメタンの3倍であるプロパンを浸炭ガスに用いた際の試料炭素濃度に影響を及ぼす因子を明確にし、その因子を変化させて炭素濃度を制御する方法について検討した。また浸炭中のプラズマ電流、電圧を測定して侵入炭素濃度を推定する方法を検討した。またメタンを浸炭ガスに用いた際の浸炭結果との比較も行った。

3) アンモニア増加処理による窒素侵入の高効率化

第7章ではボイドを生成させずに高窒素濃度の実用的な深さの肌焼き層を得るガス浸炭窒化プロセスを実現するため、低アンモニア雰囲気と高アンモニア雰囲気双方の利点を持たせた処理、すなわち炉内アンモニア濃度を処理中に徐々に増加させる方法を考え、その有効性を検討した。

4) 炭素、窒素侵入が機械的特性に及ぼす影響

第8章では鋼中へ侵入した炭素、窒素およびそれにもとめない発生する特異組織が機械的性質に及ぼす影響について調査し、特に窒素侵入の高効率化により得られる高窒素含有浸炭窒化鋼の耐摩耗性および疲れ強さについて検討した。

5) 炭素、窒素侵入の高効率化の工業的応用

第9章では特異組織発生を防止しつつ高効率的に炭素、窒素を侵入させるプロセスの工業的応用について検討した。

第2章 純鉄および低炭素鋼のガス浸炭窒化における特異組織 発生限界炭素、窒素濃度

1、緒言

ガス浸炭窒化は鋼の焼入れ性、疲れ強さの向上を目的として、広く利用されているが、被処理材の表面層に各種特異組織を生成し、実用上問題となる場合がある。従来からの研究により、炉内雰囲気を高アンモニアにすると、ボイドが生成すること^{(2) (3) (5) (6) (8)}、炉内雰囲気を高カーボンポテンシャルにするとセメンタイトが析出すること⁽⁶⁾が確認されている。また、低炭素鋼の場合、鋼中炭素量、窒素量に関係なく表面粒界酸化物がわずかであるが発生することも確認されている⁽⁶⁾。しかし、各種特異組織の発生する炭素、窒素濃度限界は明確でない。さらに、新美らはセメンタイトの析出を生じる高カーボンポテンシャル雰囲気において、セメンタイトに随伴し黒鉛が発生する事実を確認した⁽⁶⁾が、詳細は未だ明確でない。

そこで本章では、純鉄および低炭素鋼の箔を供試材に用い、処理温度および処理時間を変化させ、各種特異組織の発生する限界炭素、窒素濃度を求めた。また、特にその発生メカニズムが明確にされていない黒鉛の発生に注目し、その析出条件について検討した。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

供試材にはTable2-1に示す不純物の特に少ない純鉄と、肌焼き用アルミキルド低炭素鋼（低炭素鋼）の2種類を用いた。試料の形状は比較的短時間で均一な濃度分布となるよう厚さ0.25mmの箔とした。

2・2 実験装置および実験方法

実験装置をFig.2-1に示す。ガス浸炭窒化には、炉内の雰囲気および温度を一定にするための雰囲気かくはん用エジェクタを有するピット型炉を用いた。浸炭窒化雰囲気にはプロパン分解吸熱型炉気をキャリアガスとして用い、プロパンおよび空気の添加により所定の鋼中炭素量が得られるようにし、またアンモニアの添加により所定の鋼中窒素量が得られるようにした。その際の鋼中侵入炭素量の制御は露点で行い、鋼中侵入窒素量の制御は炉内アンモニア濃度の管理により行った。処理温度は各種特異組織発生限界の温度依存性を検討するために1123、1173、1223Kの3条件とし、処理時間は最長18ksとした。得られた試料の炭素量は燃焼法で、窒素量は熱分解法でその全量を分析した。特異組織の形態観察および同定は、光学顕微鏡、SEM、EPMAおよびX線回折により行った。

なお黒鉛はバフ研磨後の試料では識別することは困難なため、試料断面および表面を湿式研磨した後、その試料を過塩素酸とエチルアルコールを1:20の割合で混合させた電解溶液中で電解研磨し、黒鉛以外の部分を溶解させ黒鉛を浮き上がらせるという前処理を施した。そしてその浮き上がった部分をEPMAで観察した。

Table 2-1 Chemical composition of specimen in mass%.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N
Pure iron	<0.01	<0.01	<0.01	0.002	0.005	<0.01	<0.01	0.005	0.019
Low carbon steel	0.130	<0.01	0.380	0.025	0.013	0.034	0.010	0.018	0.007

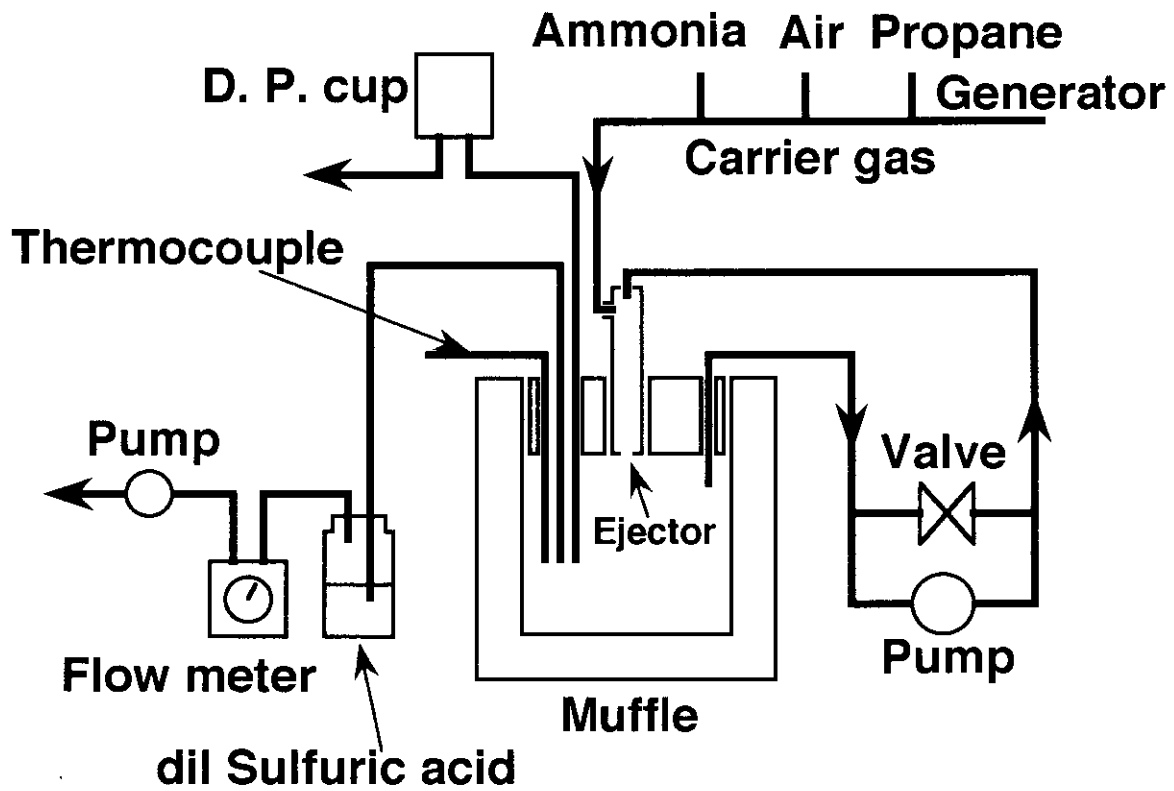


Fig.2-1 Schematic diagram of carbonitriding furnace.

3、実験結果および考察

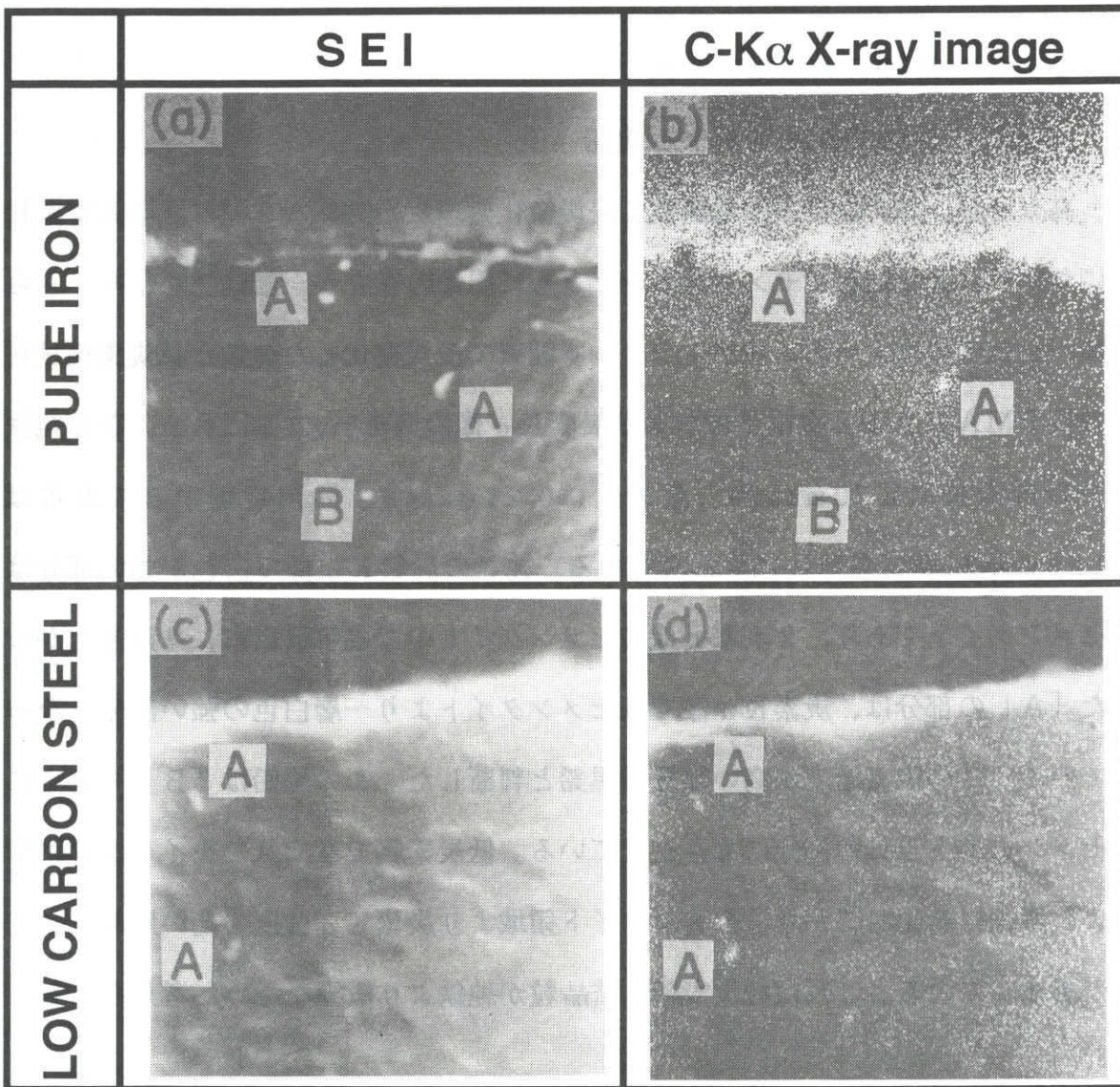
3・1 各種特異組織の形態

(1) セメントaitおよび黒鉛

高カーボンポテンシャル雰囲気中で浸炭窒化処理した純鉄ならびに低炭素鋼試料において、X線回折でセメントaitとともに黒鉛の存在が一部確認された。さらに、1123Kの高カーボンポテンシャル雰囲気中で浸炭窒化した純鉄と低炭素鋼試料のEPMAによる2次電子像および炭素K α 像の例をFig.2-2に示す。なお純鉄中の炭素量は1.70mass%、窒素量は0.21mass%、低炭素鋼中の炭素量は1.70mass%、窒素量は0.18mass%である。純鉄の炭素K α 像で白色が強い部分はセメントaitであり、2次電子像のセメントait中で電解研磨により浮き上がった「A」の部分は、炭素K α 像ではセメントaitより一層白色の強い部分となっている。この炭素濃度が高い部分は黒鉛と判断した。この黒鉛は「B」のようにセメントait以外の部分にも存在している。低炭素鋼ではセメントaitが純鉄中より微細に析出しており、セメントait領域より炭素K α 強度の高い黒鉛「A」が析出している。これは低炭素鋼の結晶粒が純鉄より微細なためと考えられる。

(2) ボイド

純鉄および低炭素鋼試料において、炉内アンモニア量の多い高浸窒性雰囲気では、鋼中窒素量は短時間で最高値に達し、その後急激に窒素を放出して鋼中窒素量は減少し、その試料の脆性破面をSEMを用いて観察すると、ボイドが旧オーステナイト粒界に沿って空洞として存在すると新美らは報告している⁽⁶⁾。このボイドは、鋼中窒素量が最高値となる時間、または鋼中窒素量が最高値となる時間より短時間で発生しており、炉内アンモニア量が増加するほど同処理温度では



30 μ m

Fig.2-2 EPMA analyses of carbonitrided specimen (18.0ks at 1123K).

(a),(b) : pure iron

(1.70mass%C, 0.21mass%N),

(c),(d) : low carbon steel

(1.70mass%C, 0.18mass%N).

ボイド発生時期が短時間側へ移行している。また、同一炉内アンモニア量において、ボイドの発生量は処理時間が経過するほど増加しており、処理温度が上昇するほどボイドの発生時期は短時間側へ移行し、ボイドの数は減少するが寸法は大きくなり、より内部での発生も認められる。

ボイド発生時期は高温側ほど短時間側へ移行する。これは、窒素の拡散が高温側ほど速いため、窒素の粒界への拡散、逸脱速度が速くなり、また、その発生を抑えるべきオーステナイト結晶粒界強度も高温側ほど低下することが原因と考える。

(3) 粒界酸化物

低炭素鋼を被処理材として浸炭窒化処理を行った際には、鋼中炭素、窒素量に関係なく試料表面の粒界にシリコンの酸化物がわずかに存在する場所がある⁽⁶⁾。しかし、本研究では、純鉄同様に低炭素鋼試料にも粒界酸化物は観察されなかった。これは、新美らが報告⁽⁶⁾で用いた低炭素鋼のシリコン量は0.172mass%であるのに対して、本研究で用いた低炭素鋼試料中のシリコン量が0.01mass%以下と微量であるためと考えられる。

3・2 各種特異組織の析出限界

EPMAでの結果に加え、光学顕微鏡観察、SEM観察、X線回折の結果得られた各種特異組織析出限界を、処理温度が1123K、処理時間が18.0ksの純鉄箔試料を例にFig.2-3に示す。Fig.2-3において「A」の線がボイド析出限界線であり、この線より高窒素量領域でボイドが発生した。ボイドが認められた試料は◇印で示し、各析出限界線により規定された領域のうちボイドが存在する領域にはVを付した。また「B」の線がセメンタイト析出限界線であり、この線より高炭素量

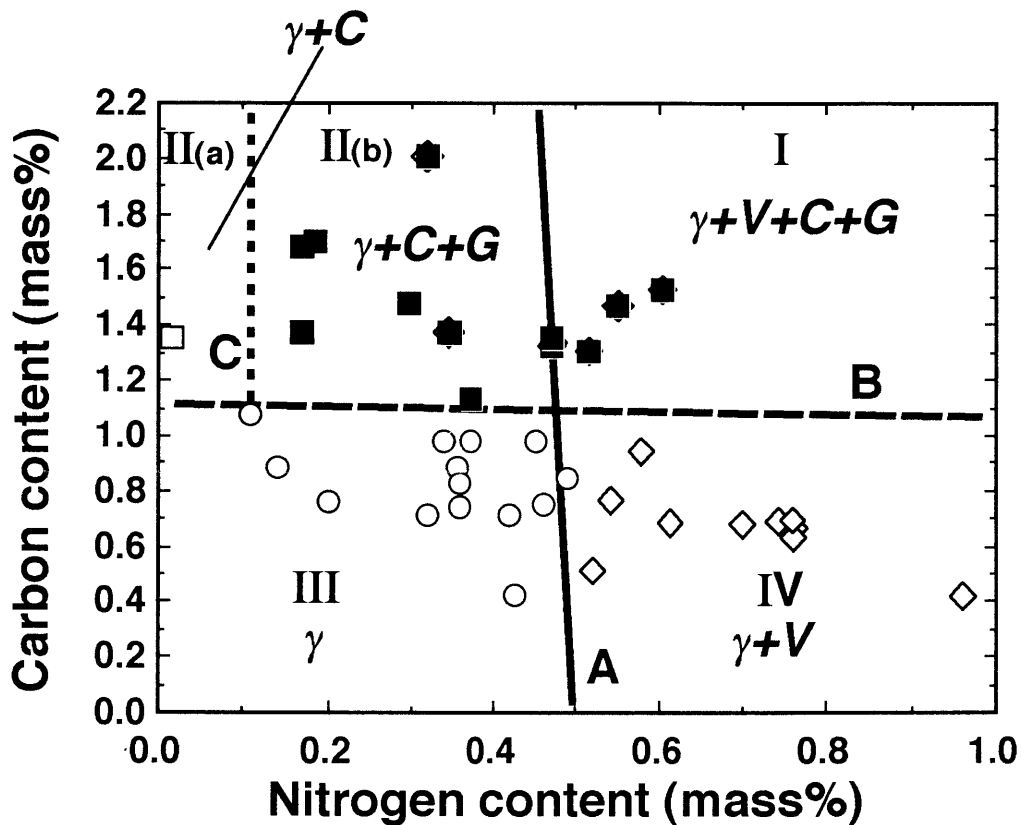


Fig.2-3 Appearance of specific microstructures in carbonitrided pure iron for 18.0ks at 1123K.
 Line : critical condition of specific microstructure formation, A:void, B:cementite, C:graphite.

領域においてセメンタイトが析出した。セメンタイトが認められた試料は□印で示し、各析出限界線により規定された領域のうちセメンタイトが存在する領域にはCを付した。さらに「C」の線が黒鉛析出限界線であり、この線より高窒素量領域かつ「B」のセメンタイト析出限界線より高炭素量領域において黒鉛が析出した。黒鉛析出が認められた試料は黒く塗りつぶし、各析出限界線により規定された領域のうち黒鉛が存在する領域にはGを付した。同様に処理時間18.0ksの純鉄における各種特異組織析出限界をFig.2-4に示す。処理温度は(a)が1173K、(b)が1223Kである。処理時間18.0ksでの各温度における黒鉛析出限界線の鋼中窒素量は処理温度に関係なく約0.1mass%一定であった。各処理温度ともに上記3本の限界線で5領域に区切られ、各領域のオーステナイト以外の組織は次のようになった。

I : セメンタイト、ポイド、黒鉛が析出した領域。

II (a) : セメンタイトのみが析出した領域。

II (b) : セメンタイト、黒鉛が析出した領域。

III : 析出物のない領域。

IV : ポイドのみが析出した領域。

なお、フェライトの発生領域は極めて低炭素・低窒素濃度範囲のみのため省略した。

ここで、セメンタイト析出限界炭素濃度は、鋼中窒素量が増加するとわずかに減少する傾向があり、ポイド析出限界窒素量は、鋼中炭素量が増加するとわずかに減少する傾向がある。また、黒鉛の析出は、Fig.2-3,4でも示したように、セメンタイト析出限界線より高炭素濃度範囲のみであるが、この範囲では黒鉛析出限界窒素量は鋼中炭素量によらず一定である。

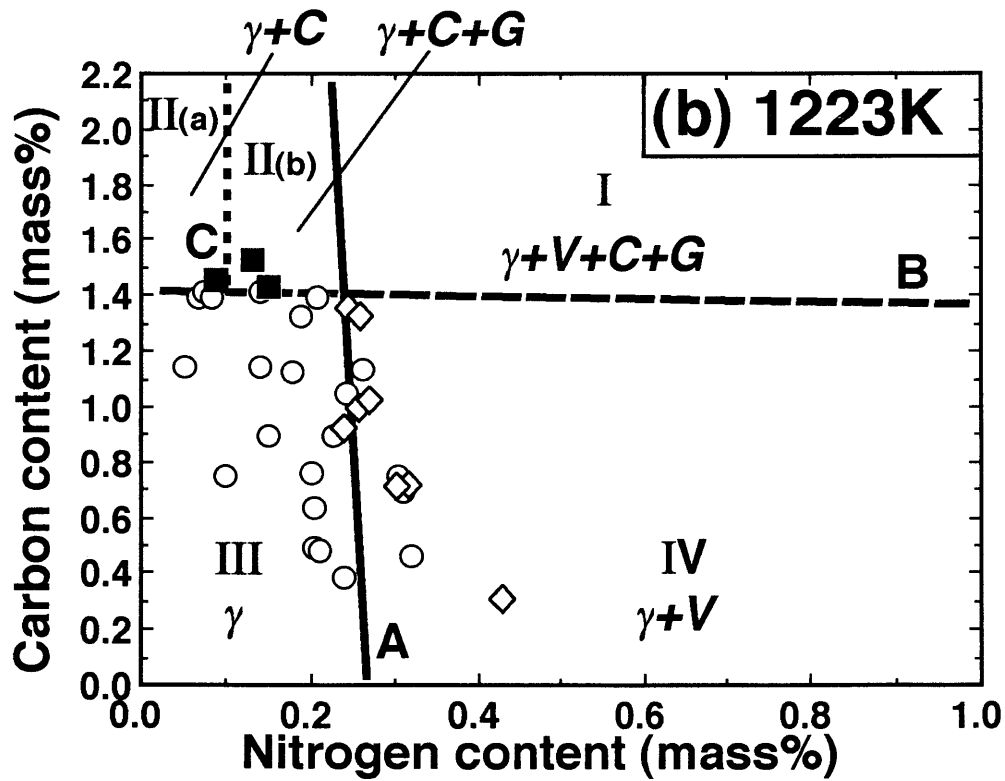
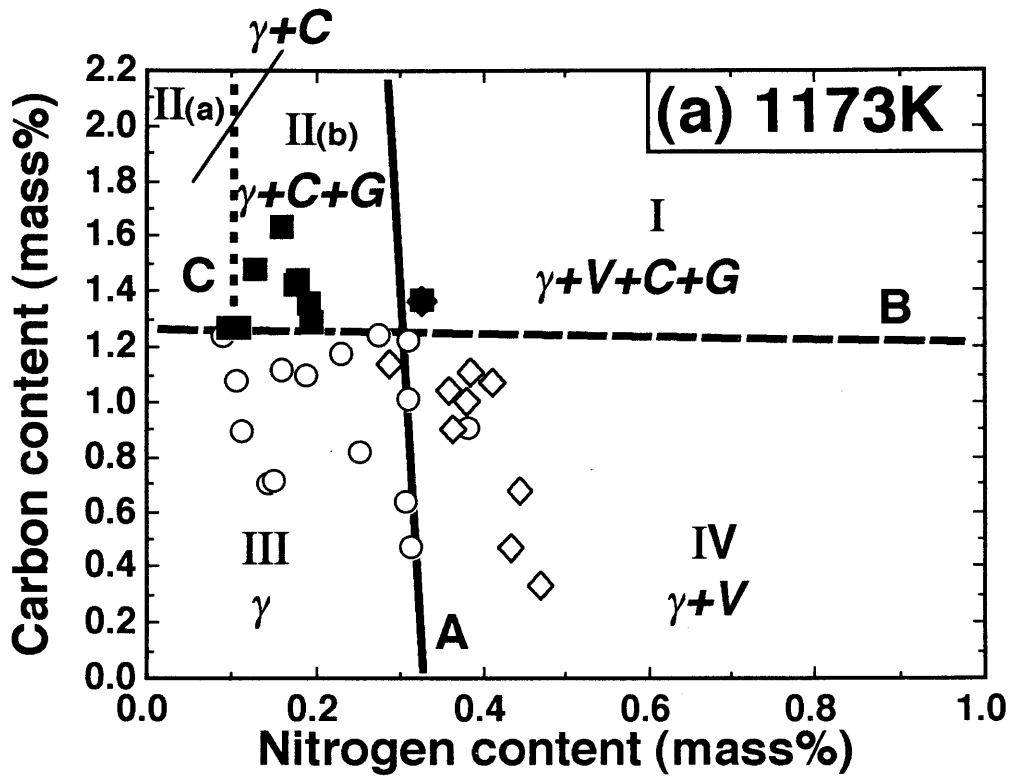


Fig.2-4 Appearance of specific microstructures in carbonitrided pure iron for 18.0ks.
 Line:critical condition of specific microstructure formation,
 A:void, B:cementite, C:graphite.

3・3 処理条件および鋼種が特異組織発生限界に及ぼす影響

(1) 処理時間の影響

各種析出限界線の処理時間による影響について、処理温度が1123Kの純鉄を例にFig.2-5に示す。これによるとセメンタイト析出限界線および黒鉛析出限界線は処理時間によらずほぼ一定であるが、ボイド析出限界線は長時間処理になると低窒素量側へ移動する。また、この傾向は他の処理温度についても同様である。ボイド析出限界線が長時間処理になると低窒素量側へ移動するのは、鋼中窒素量が最高値をとる付近でボイドが発生し、一旦侵入した窒素が分子となり試料から逸脱して、鋼中窒素量が減少するからである。

(2) 処理温度の影響

各種析出限界線の処理温度による影響について、Fig.2-3およびFig.2-4の純鉄における析出限界線を用いてFig.2-6(a)に示す。セメンタイト析出限界線、黒鉛の析出限界線は温度の上昇にともない高炭素量側へ移動する。これは鉄-炭素状態図より判るように、処理温度が上昇するに従い A_{cm} 線の炭素濃度が上昇し、それにともないセメンタイトを析出する炭素濃度も高くなるためである。また、黒鉛は処理温度、処理時間によらずセメンタイト析出範囲中の窒素量0.1mass%以上の範囲で析出する。そして、セメンタイト析出限界線が高炭素量側へ移動すれば同様に黒鉛析出限界線も高炭素量側へ移動する。

一方、ボイド析出限界線は処理温度が上昇するに従い低窒素量側へ移動するが、これは以下の4つの理由が複合的に影響するためと考えられる。

- 1) Fig.2-7に示す鉄-窒素状態図⁽²⁹⁾より判るように温度が上昇するに従いオーステナイト中の窒素の飽和固溶量が減少し、少ない鋼中窒素量でボイド発生の原因となる窒素過飽和状態が引き起こされる。

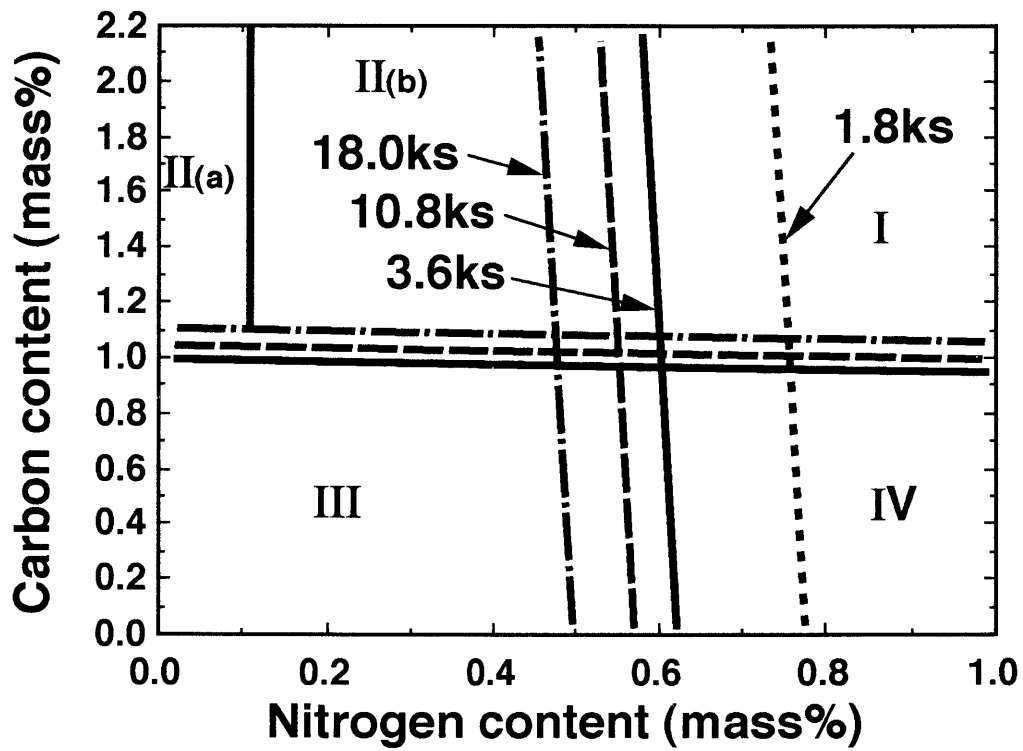


Fig.2-5 Appearance of specific microstructures in carbonitrided pure iron for various treating times at 1123K.

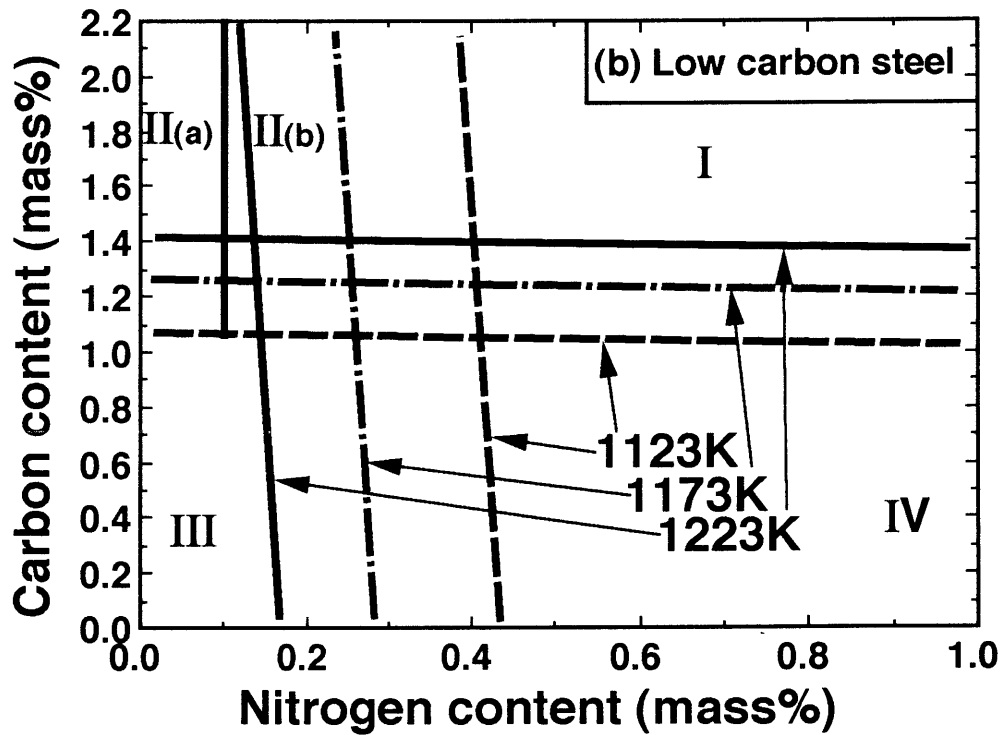
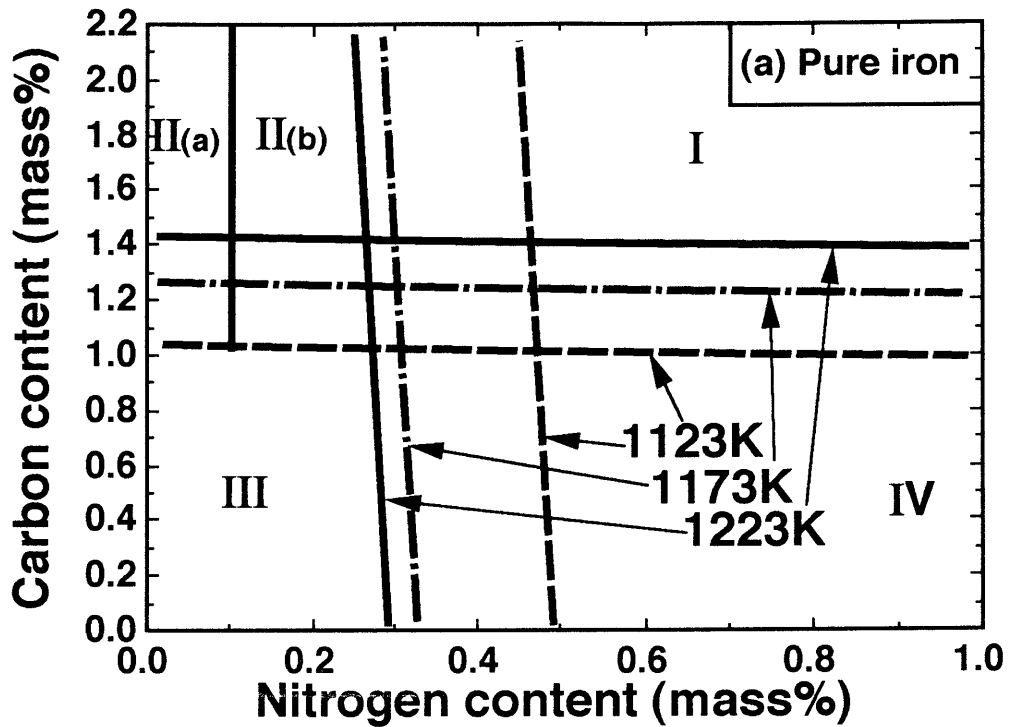


Fig.2-6 Appearance of specific microstructures in carbonitrided specimens for 18.0ks at various temperatures.

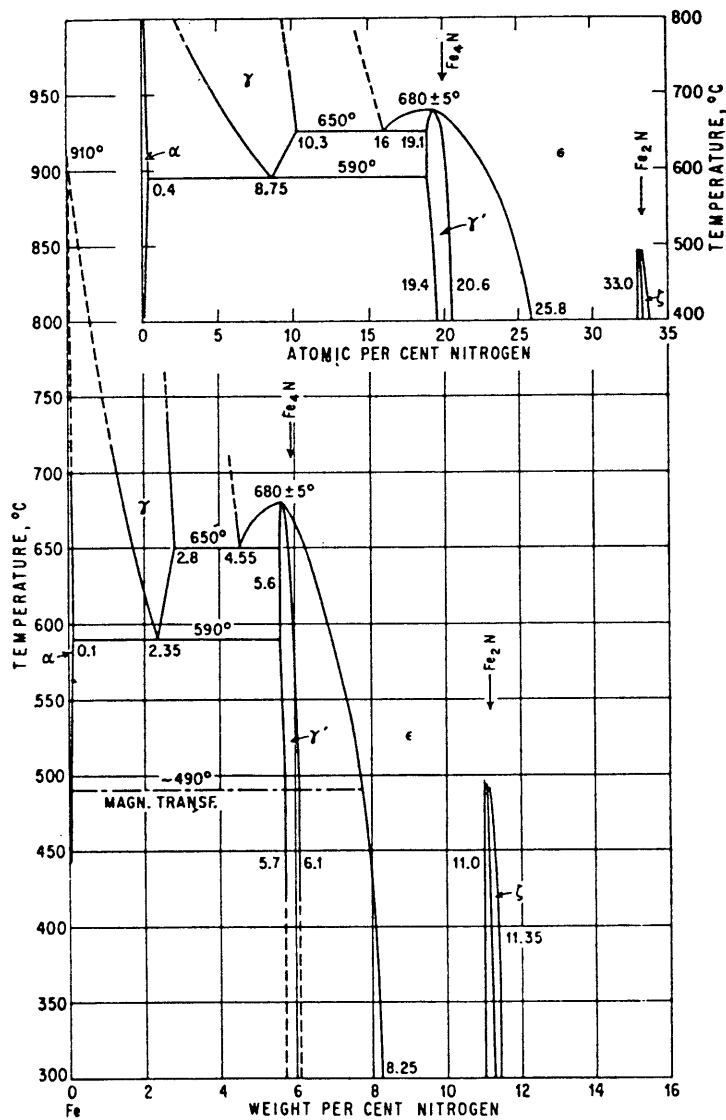


Fig.2-7 Phase diagram of Fe-N system⁽²⁹⁾.

- 2) 温度が上昇するに従い粒界の強度が低下し、ボイド発生に必要な窒素の臨界圧力は減少する。
- 3) 高温ほどオーステナイト中の窒素拡散が速く、窒素のオーステナイト粒界への逸脱速度が速くなりボイド発生に必要な窒素量を速く供給する。
- 4) 高温ほど少量の窒素量で圧力は上昇する。

(3) 特異組織発生限界の鋼種による違い

Fig.2-6(a)は純鉄、(b)は低炭素鋼における特異組織発生限界線図であるが、同一処理温度、同一処理時間では、セメンタイト析出限界線、黒鉛析出限界線に、鋼種による差はない。ボイド析出限界線は、純鉄に比べ低炭素鋼では常に低窒素量側に存在し、ボイド発生数も多い。これは、Davisら⁽³⁾の研究による、非金属介在物および微細結晶粒がボイドの発生を容易にするという考えと一致する。なおこれは非金属介在物および結晶粒界がボイド発生核を形成する場を与えるためと考えられる。また低炭素鋼でも高処理温度ほどボイドの発生数が減少し、形は丸みを帯び、寸法は次第に大きくなっている。これは、前述の通り高処理温度ほど結晶粒が粗大化するため、または粒界強度が低下するためと考える。

なお、処理温度、処理時間、鋼種によらず、炭素量に対するボイド析出限界窒素量の傾斜はほぼ一定である。

3・4 黒鉛の成因

黒鉛の成因について、K.B.Valentine⁽²¹⁾が論じたが、黒色部すべてを黒鉛と判断し、ボイドとの区別が不明確である。滝島⁽¹²⁾は一酸化炭素とアンモニアの混合ガス中で処理した低炭素鋼箔に、セメンタイトと黒鉛が存在することを観察したが、ガス組成は吸熱型炉気ではなかった。白銑中の窒素は黒鉛化を抑制し、真

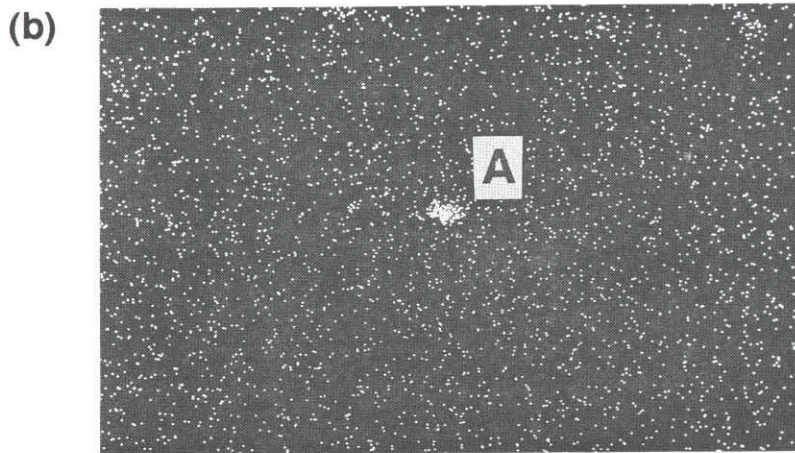
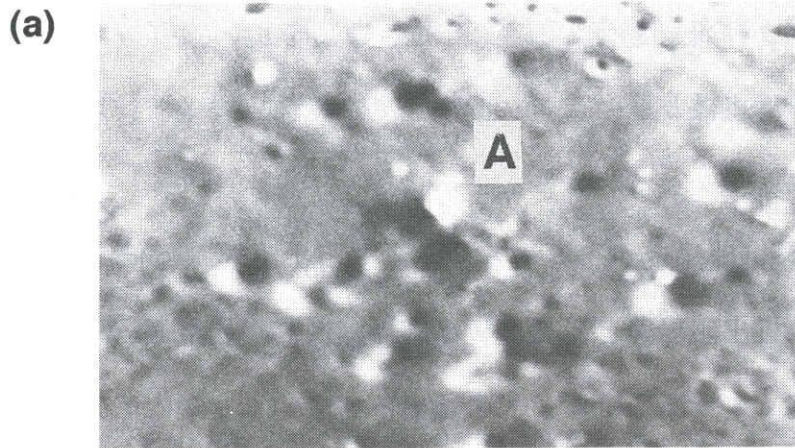
空または二酸化炭素雰囲気では黒鉛化が進行し、窒素、酸素、空気および一酸化炭素は真空中より黒鉛化を困難とし、水素、アンモニア、メタンは黒鉛化を抑制するという報告⁽¹³⁾もある。上記の結果は、本研究における炉内雰囲気の組成から考えて逆である。一方、白銑内から電解分離したセメンタイトの窒素量分析結果より、窒素原子の大部分がセメンタイト内に濃縮し、その窒素はセメンタイト内において炭素と置換して鉄-炭素結合よりも強固な結合を作ると報告⁽³⁰⁾されており、その際に置き換えられた炭素が黒鉛発生の核となり、その核が成長し黒鉛が生成されるとも考えられる。過共析鋼での黒鉛優先析出サイトは、空洞に代表される欠陥という報告⁽³¹⁾もある。また、藤平⁽³²⁾は低合金鋼の黒鉛粒成長を、黒鉛粒に相当する空洞を形成する空孔拡散過程を律速過程モデルとして提案し説明した。本研究において、アンモニアを添加しない浸炭雰囲気、つまり窒素量が0.02mass%の試料では黒鉛の析出が確認されず、窒素量が0.1mass%以上の浸炭窒化処理においてのみ黒鉛が確認された。

黒鉛析出に鋼中窒素が与える影響を検討するため、低炭素鋼を予めガス窒化し、その後高カーボンポテンシャル雰囲気で行い、黒鉛の存在を調査した。

793Kでガス窒化後、1123Kで浸炭した低炭素鋼試料のE P M Aによる2次電子像および炭素K α 像をFig.2-8に示す。浸炭前の炭素量は0.13mass%、窒素量は1.06mass%、浸炭後の炭素量は1.35mass%、窒素量は0.04mass%である。

2次電子像で電解研磨により浮き上がった「A」の部分は、炭素K α 像では白色の強い部分となっている。この炭素濃度が高い部分は黒鉛である。よって鋼中に予め窒素が存在する際にも黒鉛が析出しており、鋼中に存在する窒素は黒鉛の析出を容易にする。

以上本研究の結果より、黒鉛の析出には鋼中にセメンタイトが生成する雰囲気に加えて窒素の存在が必要で、鋼中の窒素は黒鉛析出を容易にする。



20 μ m

Fig.2-8 EPMA analyses of nitrided-carburized specimen
(Nitrided temperature:793K
Nitrided time:72ks
Carburized temperature:1123K,
Carburized time:10.8ks,
Carburized dew point:273.0K,
As electrolytic etched).
(a) Secondary electron image,
(b) C-Ka X-ray image.

4、結言

供試材に純鉄および低炭素鋼の厚さ0.25mmの箔を用い、ガス浸炭窒化において生成する各種特異組織と鋼中炭素、窒素濃度の関係について、以下のような結論を得た。

(1) 両鋼種とも処理温度が上昇するとボイド析出限界線は低窒素量側へ移動し、セメンタイト析出限界線と黒鉛の析出限界線は高炭素量側へ移動する。よって、処理温度を高くする際にはボイドを現出させないように炉内アンモニア量の管理を慎重にする必要がある。

(2) 両鋼種ともセメンタイト析出限界線および黒鉛析出限界線は処理時間によらず一定であり、ボイド析出限界線のみが長時間処理になると低窒素量側へ移動する。

(3) セメンタイト析出限界線および黒鉛析出限界線の鋼種による違いはないが、ボイド析出限界線は純鉄に比べ低炭素鋼では常に低窒素量側に存在する。これは不純物、微細結晶粒がボイドの発生を容易にするためである。

(4) 両鋼種とも鋼中窒素濃度が約0.1mass%以上となる浸炭窒化処理の場合にのみ黒鉛が析出しており、黒鉛析出時にはセメンタイトが存在し、黒鉛はセメンタイトの内部または近傍に多く認められるが、セメンタイトから離れた鋼の内部にも存在することがある。また鋼中に予め窒素が存在する際にも黒鉛が析出している。よって、鋼中に存在する窒素は黒鉛の析出を容易にする。

第3章 プラズマ浸炭における残留メタン濃度測定による表面炭素濃度制御

1、緒言

鉄鋼材料の表面硬化には幾多の方法があるが、中でもオーステナイト状態の鋼表面より、炭素原子を拡散浸透させた後、急冷するガス浸炭焼入れは、疲れ強さおよび耐摩耗性等の向上が適切な処理価格で可能なため、広く用いられている。浸炭時間は鋼中への炭素の拡散速度に律速され、短い浸炭時間で目標の浸炭深さを得るには、拡散速度の速い高温浸炭が有効である。したがって、高温浸炭が可能な真空浸炭⁽³³⁾、高周波浸炭⁽³⁴⁾およびプラズマ浸炭^{(35) - (46)}が最近注目されている。中でも減圧下で浸炭性ガスのプラズマを発生させ、炭素を被処理材に衝突侵入させるプラズマ浸炭は、被処理材の表面を均一に浸炭でき、かつ浸炭ガスの消費が少ない等の利点がある⁽⁴⁵⁾。しかし、プラズマ浸炭における炉内雰囲気測定は、カーボンポテンシャルを制御するために必要不可欠な項目であるにもかかわらず、その研究は数少なく^{(16) (18)}、また、炉内減圧雰囲気の分析法が確立されていない。そのため、浸炭温度、排気速度等の変化による炉況変化が把握できず、カーボンポテンシャルの制御を行うことが困難であり、再現性にも問題がある。

そこで本研究は、プラズマ浸炭における炉内雰囲気分析手法を検討し、浸炭条件による炉内雰囲気の変化について調査した。また、低クロム合金鋼を供試材に用い、浸炭条件および炉内雰囲気が表面炭素濃度に与える影響を検討した。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

Table3-1に供試材に用いた低クロム合金鋼(SCr420)の化学組成を示す。試験片は、外径12.5mm、長さ110mmの丸棒形状であり、長さ方向中央部に陰極への固定用孔を有する。

2・2 実験装置および実験方法

プラズマ浸炭システムをFig.3-1に示す。炉内容積は $1.78 \times 10^{-1} \text{m}^3$ である。油回転ポンプとチャンバ間のバルブ開度は可変であるが、全開にして排気能力を最大とすると、 $1.9 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ の窒素導入により、圧力が $3.99 \times 10^2 \text{Pa}$ に保持される。チャンバ内を窒素で置換した後、 $1.33 \times 10 \text{Pa}$ 以下まで減圧し、昇温を開始した。目標温度に到達後、チャンバ内を排気しつつ、メタンと水素を所定の配合比に混合して導入した。浸炭中のチャンバ圧力を一定に維持し、炉内メタン濃度を測定しつつプラズマを発生させ浸炭を行った。所定の時間プラズマ浸炭を行った後、排気を継続したままガス導入を停止し、試料はチャンバ内で冷却した。Table3-2に温度、時間、ガス混合割合等のプラズマ浸炭条件を示す。なお、Pumping speedは窒素を用いた際の真空ポンプの実測排気速度で表示してある。

本研究用に考案した、減圧下の炉内ガス分析系をFig.3-2に示す。炉内ガス採取シリンダの内容積は、 $1.3 \times 10^{-3} \text{m}^3$ である。炉内ガス採取シリンダ内の圧力をチャンバ圧力よりも低くし、炉内雰囲気シリンドラ内に導いた。その後ヘリウムにて希釈し、シリンダ内容積を減少させて加圧し、ガスクロマトグラフィーへ送り込み分析を行った。炉内雰囲気採取口をプラズマに影響を与えず、かつ可能な限り試料に近接する位置、すなわち、試料中心部と雰囲気採取口中心部の距離を

Table 3-1 Chemical composition of the specimen in mass%.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
SCr420	0.20	0.22	0.79	0.023	0.015	0.22	0.09	1.04

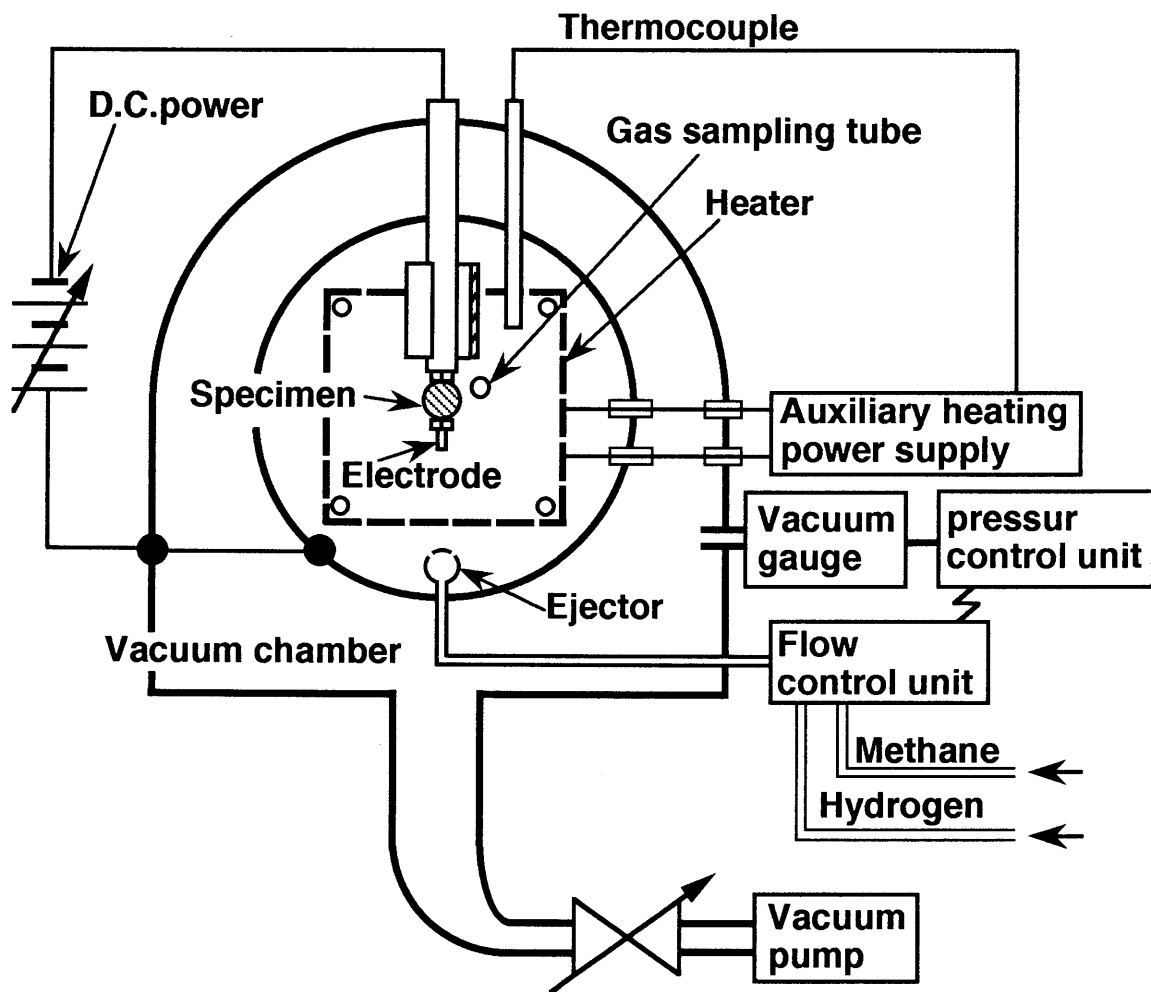


Fig.3-1 Schematic diagram of the plasma carburizing system.

Table 3-2 Experimental conditions.

Treating temperature (K)	1203,1283,1373
Treating time (ks)	0.9~7.2
Treating pressure (Pa)	$2.00 \times 10^2 \sim 5.32 \times 10^2$
Premixed methane ratio (vol%)	9.1~50.0
Plasma power (J/s)	17~64
Pumping speed (m^3/s)	$7.6 \times 10^{-6} \sim 1.9 \times 10^{-5}$

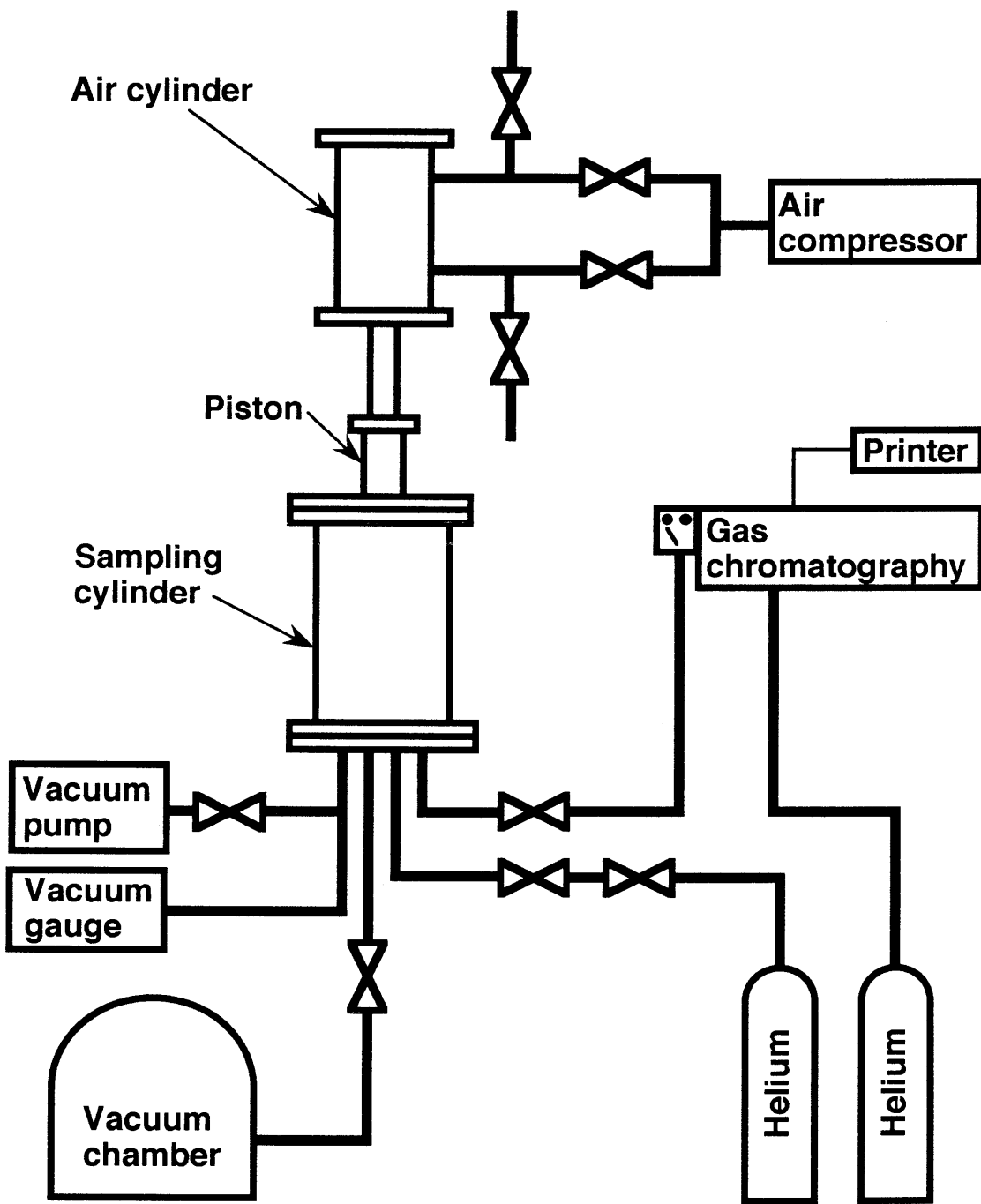
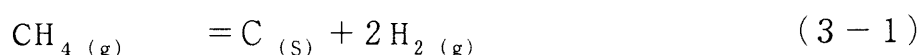


Fig.3-2 Schematic diagram of the retained hydrocarbon analyzing system.

27mmとした。試料近傍ガスのみを採取するため、採取時間には480s以上をかけ、吸入速度を可能な限り遅くした。また、試料を表層から約60 μ mずつ旋削した切粉中の炭素濃度を燃焼法にて測定し、これより炭素濃度プロファイルを求めた。

3、メタンの平衡分圧

本研究では、浸炭ガスにメタンを用いたが、メタンは炉内で加熱およびプラズマの電気的および熱的エネルギーにより、式(3-1)のように分解する。



式(3-1)はメタンによる浸炭の原理を説明する式⁽⁴⁷⁾であり、メタンの分解により発生する原子状炭素が鋼中へ侵入することを示す。

式(3-1)の反応の標準自由エネルギー(ΔG^0)は、温度(T)あるいは T と平衡定数(K)の関数として与えられる⁽⁴⁸⁾。

$$\Delta G^0 = 69166 - 51.29 T \log T + 65.40 T \quad (3-2)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3-3)$$

R : 気体定数

よって式(3-2)、(3-3)より各温度における K が求まる。各浸炭温度における K の値をTable3-3に示す。

一方、 K はメタンおよび水素の分圧とオーステナイト中の炭素の活量(a_c)によって式(3-4)のように表される。

$$K = a_c P_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{CH}_4} \quad (3-4)$$

P_{H_2} : 水素分圧

P_{CH_4} : メタン分圧

ここで、 a_c は式(3-5)のように定義される。

$$a_c = C_c / C_{s_1} \quad (3-5)$$

C_c : オーステナイト中に固溶している炭素濃度

C_{s_1} : オーステナイト中の飽和炭素濃度

各温度における C_{s_1} は状態図から求まり、任意の固溶炭素濃度における a_c は、式(3-5)より求まる。

一方、水素の容積割合を X とするとメタンの容積割合は $(1-X)$ となり、チャンバ内の全圧を P とすると各分圧は以下のように表される。

$$P_{H_2} : PX \quad (3-6)$$

$$P_{CH_4} : P(1-X) \quad (3-7)$$

式(3-6)、(3-7)を式(3-4)に代入すると式(3-8)になる。

$$K = a_c (P/P^0) X^2 / (1-X) \quad (3-8)$$

P^0 : 101.325kPa

よって式(3-2)、(3-3)、(3-8)より次式となる。

$$\begin{aligned} -RT \ln \{ a_c (P/P^0) X^2 / (1-X) \} \\ = 69166 - 51.29 T \log T + 65.40 T \end{aligned} \quad (3-9)$$

式(3-9)を用いて全圧を 3.99×10^2 Pa、 a_c を1、つまり $C_c = C_{s_1}$ とした X の値よりメタンの容積割合を求めた。すなわち、この値は圧力を 3.99×10^2 Pa、カーボンポテンシャルを各温度における C_{s_1} とした際に平衡するメタンの容積割合である。Table 3-3に各温度における $C_c = C_{s_1}$ の際のメタンの容積割合を示す。高温ほどメタンの分解が進み、平衡 P_{CH_4} が減少する。

Table 3-3 Equilibrium constant and equilibrium methane at various temperatures.

Temperature	Equilibrium constant	Equilibrium methane (vol%)
1203K	6.82×10	0.0058
1283K	1.24×10^2	0.0038
1373K	2.29×10^2	0.0013

4、実験結果および考察

4・1 炉内メタン濃度に影響を与える因子

(1) 温度

プラズマを発生させずに加熱のみを行った際の炉内メタン濃度(M_r)は、各温度とも導入メタン濃度(M_p)に比例する。以下に最小自乗法により近似した各温度における M_r と M_p の関係式を示す。

$$\text{温度が1203Kの場合} \quad M_r = 1.00M_p \quad (3-10)$$

$$\text{温度が1283Kの場合} \quad M_r = 0.86M_p \quad (3-11)$$

$$\text{温度が1373Kの場合} \quad M_r = 0.67M_p \quad (3-12)$$

式(3-9)、(3-10)、(3-11)は計算と同様にメタンが高温ほど分解する傾向を示すが、分解するメタン量は計算値よりはるかに小さい。浸炭温度1203Kにおいてはほとんど分解がおこらず、1283Kでは導入メタン濃度の14%、1373Kでは33%が分解したのみである。これは、メタンの分解に時間が掛かるためである。つまり、本装置では炉内雰囲気中の排気を行いつつメタン混合ガスを導入しており、メタンの分解が進行してメタン濃度が平衡値に達するより以前に、導入ガスの大部分が未分解のまま排気されるためである。

(2) プラズマ

加熱とともに試料と炉壁間に直流電圧を印加してプラズマを発生させた際の炉内メタン濃度(M_r')は、導入メタン濃度(M_p)に比例する。以下に最小自乗法により近似した各温度における M_r' と M_p の関係式を示す。

$$\text{温度が1203Kの場合} \quad M_r' = 0.97M_p \quad (3-13)$$

$$\text{温度が1283Kの場合} \quad M_r' = 0.77M_p \quad (3-14)$$

$$\text{温度が1373Kの場合} \quad M_r' = 0.61M_p \quad (3-15)$$

加熱のみより、加熱とともにプラズマを発生させるとメタンの分解は進むが、メタン濃度は計算値よりはるかに大きい。また、プラズマにより分解したメタン量は、1203Kにおいて導入メタン濃度の3%、1283Kでは9%、1373Kでは6%である。

(3) 排気速度

以上の実験は最大排気能力、つまり $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の窒素導入により、圧力が $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ に保持される排気能力で行ったが、Fig.3-3に排気能力を変化させた際の炉内メタン濃度の変化を示す。排気速度が低下すると炉内メタン濃度は減少するが、これは、導入ガスの炉内滞留時間が長くなってメタンの分解が進行するためである。

4・2 表面炭素濃度に影響を与える因子

(1) 炉内メタン濃度および浸炭温度

各浸炭温度における、炉内メタン濃度と表面層約 $60 \mu\text{m}$ の平均炭素濃度の関係をFig.3-4に示す。炉内メタン濃度の増加にともない、各温度とも表面炭素濃度が増加する。これは、炉内メタン濃度が高いほど、プラズマにより試料表面に単位時間当たり衝突侵入する炭素が増加するためである。

同一炉内メタン濃度では、浸炭温度により表面炭素濃度はほとんど変化しない。

また、浸炭温度が1203K、炉内メタン濃度が46 vol%の際の表面炭素濃度は炉内メタン濃度が32 vol%の際より低下している。炉内メタン濃度が高い実験では、プラズマ電流値、電圧値とも変動が大きく、放電が不安定で、被処理材への炭素の供給が断続的になり表面炭素濃度が低下したものと思われる。

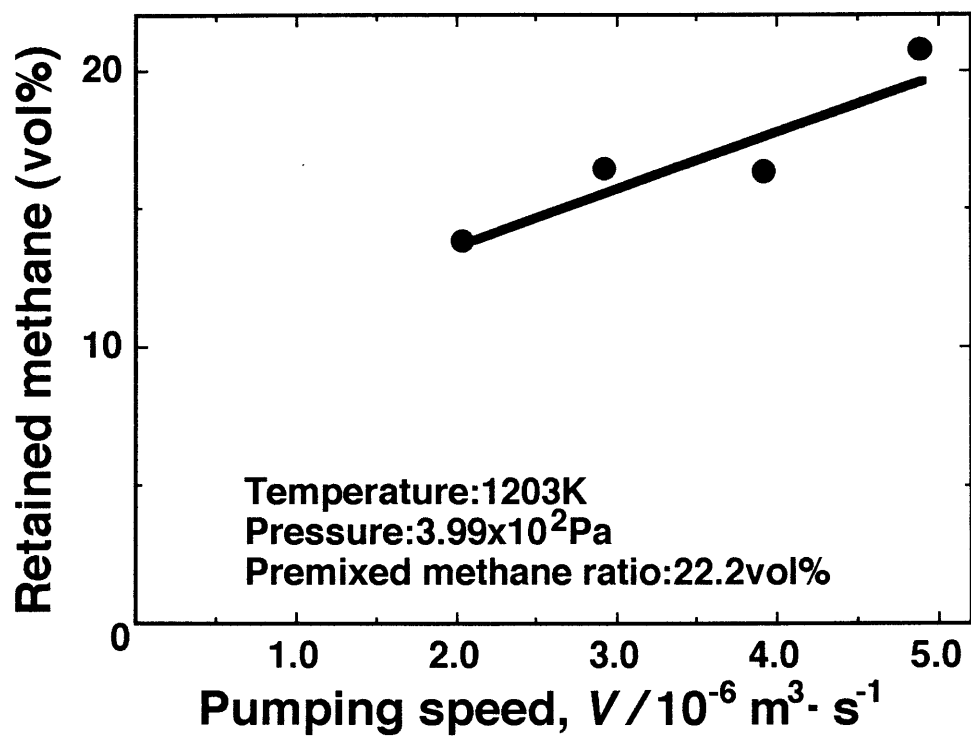


Fig.3-3 Effects of pumping speed on the retained methane.

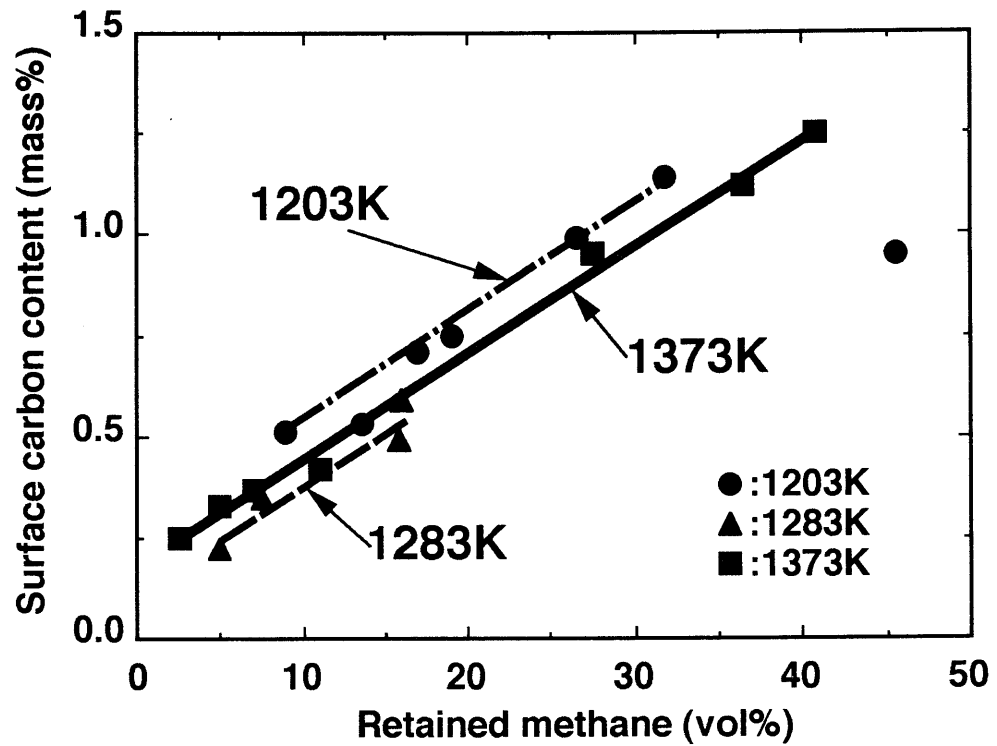


Fig.3-4 Effects of retained methane and treating temperature on the surface carbon content.

(2) 炉内圧力

Fig.3-5に炉内圧力と表面炭素濃度の関係を示す。炉内圧力が 3.99×10^2 Paの際に表面炭素濃度は最高となった。炉内圧力を 2.00×10^2 Paとすると、炉内ガス単位体積当りのメタン分子数が減少し、 3.99×10^2 Paの際より表面炭素濃度は低下する。また炉内圧力を 5.32×10^2 Paとして浸炭を行うと、炉内ガス単位体積当りのメタン分子数は 3.99×10^2 Paの際より多いにもかかわらず表面炭素濃度が低くなっている。しかし、 5.32×10^2 Paの実験では放電が安定しなかった。よって、試料への炭素イオンの衝突が減少し、表面炭素濃度が低下したものと思われる。

(3) 排気速度

プラズマ浸炭中は、炉内雰囲気中の排気を行いつつ浸炭ガスの導入を行っており、先に述べたように排気速度の変化により炉内メタン濃度が変化する。導入メタン濃度を22.2vol%一定とし、排気速度が表面炭素濃度に与える影響をFig.3-6に示す。表面炭素濃度は排気速度の低下にともなって減少する。これは、排気速度の低下にともない導入ガスの炉内における滞留時間が増加し、導入メタンの分解が進行して浸炭に関与する炉内メタン量が減少するためである。

(4) 浸炭時間

Fig.3-7に浸炭時間と表面炭素濃度の関係を示す。表面炭素濃度は、約5.4ksを経過するとあまり増加しなくなる。さらに浸炭を続けると、表面炭素濃度が一定値に収束するようである。

4・3 侵入炭素濃度とメタン分解量の関係

導入メタン濃度を16.7vol%、圧力を 2.00×10^2 Pa、温度を1203Kとし、プラズ

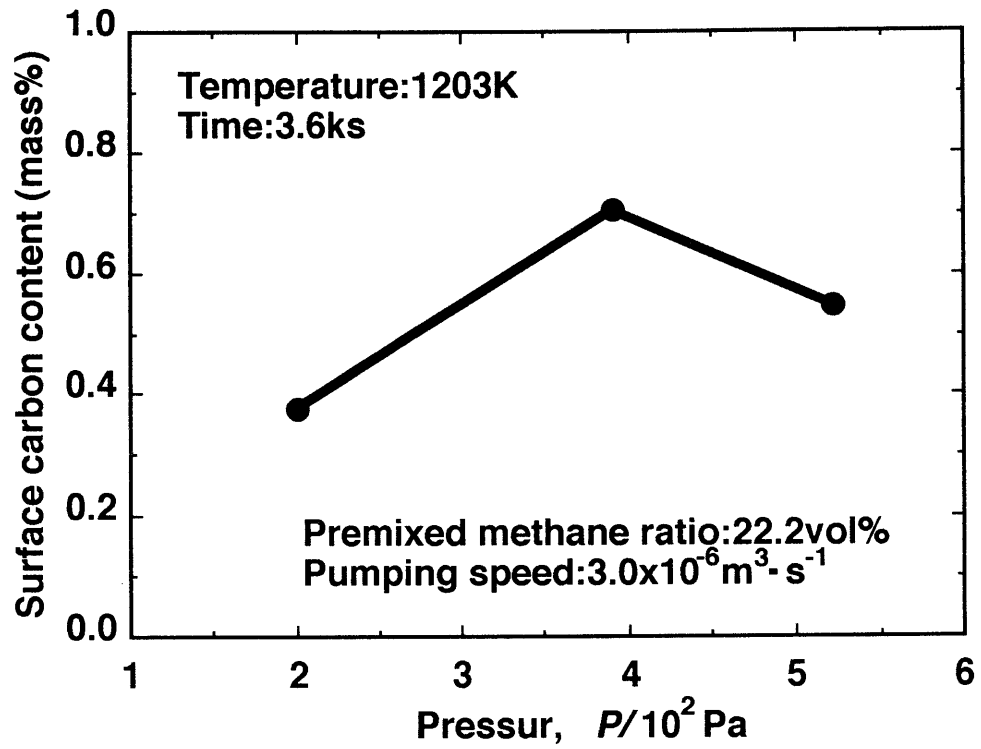


Fig.3-5 Effect of treating pressure on the surface carbon content.

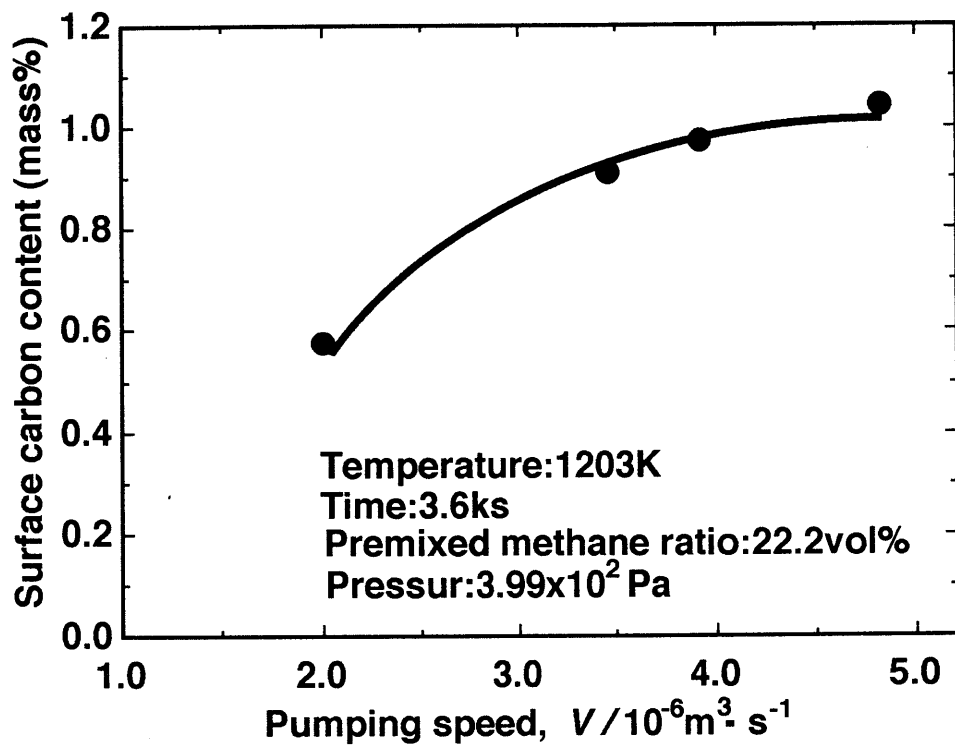


Fig.3-6 Effect of pumping speed on the surface carbon content.

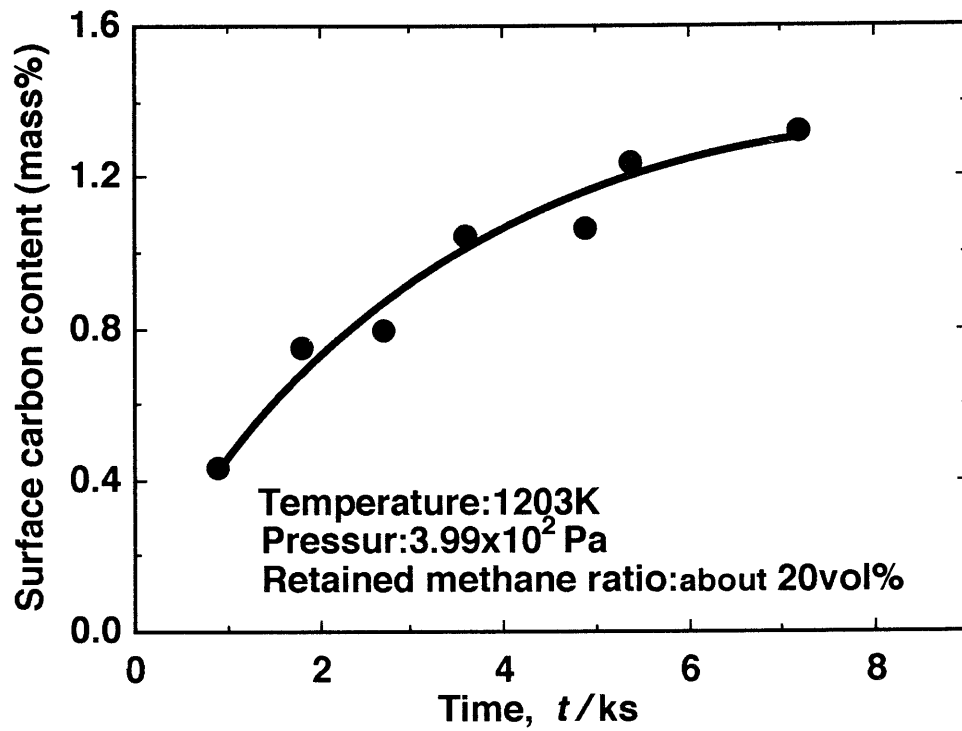


Fig.3-7 Relation between carburizing time and the surface carbon content.

マを発生させずに3.6ks間処理を行った試料は浸炭されなかった。これより、炭素イオンの付着、炭素イオンの打ち込みという、プラズマによる活性化で炭素侵入反応が促進されると考えられる。つまり、浸炭に寄与するガス成分は、プラズマにより分解されるメタンであると考えられる。そこで、浸炭により増加した試料中の炭素原子数とプラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素原子数の比較を行った。

試料を表面より順次旋削した切り粉の炭素濃度を燃焼法により求め、各旋削部位の平均炭素濃度とし、これより供試材にあらかじめ入っている炭素濃度を差し引くと、各旋削部位における侵入炭素濃度となる。これを各旋削部位における侵入炭素原子数に換算し、その値を合計して各試料の浸炭により増加した炭素原子数とした。炭素原子数への換算には試料密度の値が必要であるが、本研究では実験に用いたSCr420にほぼ組成の近いAISI5130の密度、 $7.84\text{Mg}/\text{m}^3$ ⁽⁴⁹⁾を用いた。

一方、プラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素原子数を、導入メタン濃度が22.2vol%の場合を例に以下のように試算した。

温度が1203K、圧力が $3.99 \times 10^2 \text{Pa}$ での導入メタン流量は、 $1.33 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$ であった。また、前述したように、温度が1203Kでプラズマ発生により分解したメタン量は、導入メタン濃度の3%であった。よって、浸炭時間 (t) における分解メタンより放出された炭素原子数 (n) が次式 (3-16) より算出される。

$$n = 1.33 \times 10^{-6} t \times 0.03 \times 6.02 \times 10^{23} / 2.24 \times 10^{-2} \quad (3-16)$$

Table3-4に各浸炭条件において試料に侵入した炭素原子数と、炉内でプラズマの効果により分解したメタンから放出された炭素原子数を示す。

プラズマの効果により分解したメタンから放出された炭素原子数と、試料に侵入した炭素原子数はほぼ等しい。よって、試料に侵入する炭素量の制御を行うためには、プラズマの効果により分解するメタン量の測定を行うことが重要である。

Table 3-4 Relation between the number of carbon atoms which are provided for specimen and dissociated from methane by plasma energy in the treating time.

Treating temperature (K)	1203						
Treating pressure (Pa)	3.99×10^2						
Premixed methane ratio (vol%)	22.2						
Treating time (ks)	0.90	1.80	2.70	3.60	4.50	5.40	7.20
The number of carbon atoms ($\times 10^{21}$ atoms)	Dissociated from methane						
	0.97	1.93	2.90	3.87	4.84	5.80	7.74
	Provided for specimen						
	0.72	1.87	2.51	4.28	5.53	7.02	7.84

5、結言

メタンと水素の混合ガスを用い、1203～1373Kの温度範囲でプラズマ浸炭を行い、炉内メタン濃度と試料中の炭素濃度を測定した。炉内メタン濃度に影響を与える因子、および試料表面炭素濃度に影響を与える因子について検討し、以下の結論を得た。

(1) 試料近傍ガスをピストンとシリンダにより採取した後に、ガスクロマトグラフィーへ送り込むプロセスにより、プラズマ浸炭中の炉内メタン濃度測定を可能とした。

(2) 浸炭中の炉内にはメタンが、各温度においてオーステナイト中に飽和する炭素濃度とメタン/水素系ガスとの平衡より導かれる分圧よりもはるかに大きな分圧で存在している。これはメタンの分解速度が遅いためである。

(3) 炉内メタン濃度は加熱により減少し、その減少量は高温ほど大きく、また加熱に加えてプラズマを発生させると、さらに減少する。排気速度を低下させると炉内滞留時間が増加するため、炉内メタン濃度は減少する。

(4) 被処理材の表面炭素濃度は、炉内メタン濃度が増加するほど増加するが、同一炉内メタン濃度であれば浸炭温度によらずほぼ等しい。安定してプラズマが発生する条件下では、炉内圧力が高いほど、また、排気速度が大きいほど被処理材の表面炭素濃度が増加する。

(5) 処理時間の増加にともない表面炭素濃度は増加するが、その増加量は長時間になるほど少なくなる。

(6) プラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素原子数と、試料に侵入した炭素原子数はほぼ等しく、試料に侵入する炭素量の制御を行うには、プラズマの効果により分解するメタン量の測定を行うことが重要である。

第4章 メタンを用いたプラズマ浸炭における鋼箔試料の炭素濃 度制御

1、緒言

浸炭焼入れは、鋼部材の疲れ強さや耐摩耗性を向上させる表面硬化処理であるが、短い処理時間で有効な材料特性を得ようとするならば、拡散速度の速い高温処理が望まれる。減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、炭素を被処理材に衝突侵入させるプラズマ浸炭は、高温処理が可能で、また被処理材表面を均一に浸炭でき、かつ浸炭ガスの消費が少ない等の利点がある⁽¹⁵⁾。しかし、浸炭雰囲気から被処理材への浸炭挙動についての研究は少なく^{(16) (18)}、侵入炭素量の制御が困難なため再現性に問題がある。

前章で検討した、プラズマ浸炭における残留メタン濃度測定プロセスを用いて、加熱とプラズマ発生により炉内メタン濃度が減少することを明らかにするとともに、プラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素の原子数と、被処理材に侵入した炭素原子数がほぼ等しいことを明らかにした⁽⁵⁰⁾。しかし、丸棒試料の表面炭素濃度を表面より約60 μ mまでの平均炭素濃度としたため、浸炭雰囲気と平衡する炭素濃度とは言えず、ガス浸炭のようにカーボンポテンシャルが存在するかについては明確にできなかった。

そこで本章では、短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる低炭素肌焼鋼および工業用純鉄の箔を供試材に用いてプラズマ浸炭を行い、試料表面積、炉内メタン量等の処理条件が炭素濃度、および組織に与える影響について調べた。またスレーティング（煤発生）および特異組織発生メカニズムについても考察を行った。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

Table4-1に供試材に用いた肌焼用アルミキルド低炭素鋼箔(低炭素鋼)、および工業用純鉄箔(純鉄)の化学組成を示す。試料厚さは低炭素鋼が0.25mm、純鉄が0.06mmである。試料寸法は両鋼種とも幅が20mm、長さが110mmまたは55mmであり、長さ方向中央部にφ6.5mmの電極固定用孔を有する。

2・2 実験装置および実験方法

プラズマ浸炭は第3章のFig.3-1と同じ装置で行った。チャンバ内を窒素で置換した後、 1.33×10^2 Pa以下まで減圧し、昇温を開始した。目標浸炭温度に到達後、チャンバ内を排気しつつ、メタンと水素を所定の配合比に混合して導入した。チャンバ圧力を一定に維持し、箔試料を陰極、チャンバ壁を陽極にしプラズマを発生させ浸炭を行った。試料近傍ガスは第3章のFig.3-2に示す分析システムにより分析した。所定の時間プラズマ浸炭を行った後排気を継続したままガス導入を停止し、試料をチャンバ内で冷却した。

処理温度を1373K、チャンバ圧力を 3.99×10^2 Paとし、処理時間を1.8~9.0ksとした。得られた試料の炭素濃度は、表面に付着した煤を粒度#800の耐水研磨紙を用いて除去した後に燃焼法で分析した。組織観察は3%ナイトルで腐食した後に光学顕微鏡により行った。

Table 4-1 Chemical composition of specimen in mass%.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
Low carbon steel	0.130	<0.01	0.380	0.025	0.013	0.01	0.010	0.034	0.018
Pure iron	0.06	<0.01	0.34	0.053	0.028	0.05	0.06	0.05	<0.01

3、実験結果および考察

3・1 導入メタン濃度と炉内メタン濃度の関係

炉内雰囲気採取口の中心と試料中央部の距離を27mmとし、炉内メタン濃度測定のために、あらかじめガスクロマトグラフィにより出力される面積値に対する炉内メタン濃度の検量線を室温にて作成した。これをFig.4-1に示す。

ガスクロマトグラフィにより出力された面積値は炉内メタン濃度の一次関数として表すことが可能で、この図からガスクロマトグラフィの面積値によって炉内メタン濃度が測定できる。処理温度を1373K、処理圧力を 3.99×10^2 Paとし、7.4～16.7vol%の導入メタン濃度(M_p)に対する、プラズマを発生させない際の炉内メタン濃度(M_r)とプラズマ電力が 30 ± 5 J/sのプラズマを発生させた際の炉内メタン濃度(M_r')の関係をFig.4-2に示す。最小自乗法により近似した、 M_p に対する M_r および M_r' の関係式を次に示す。

$$M_r = 0.63M_p \quad (4-1)$$

$$M_r' = 0.51M_p \quad (4-2)$$

本研究では、排気速度、処理温度等の処理条件を一定に制御して浸炭を行ったため、 M_p により M_r あるいは M_r' が決定される。 M_p および M_r' は M_p の一次式で表されるため、以下のメタン濃度としては M_p を用いる。

3・2 炉内雰囲気採取位置による炉内メタン濃度の違い

炉内雰囲気採取口中心と試料中央の距離を27mm、14mmとし、雰囲気採取位置による M_r' の違いを調査した。昇温後プラズマを発生させ M_p に対する M_r' を測定したが、雰囲気採取位置による差異はなかった。試料中心より14～27mmの位置に炉内雰囲気採取口中心部を設置すれば、測定位置による M_r' の変化はない。

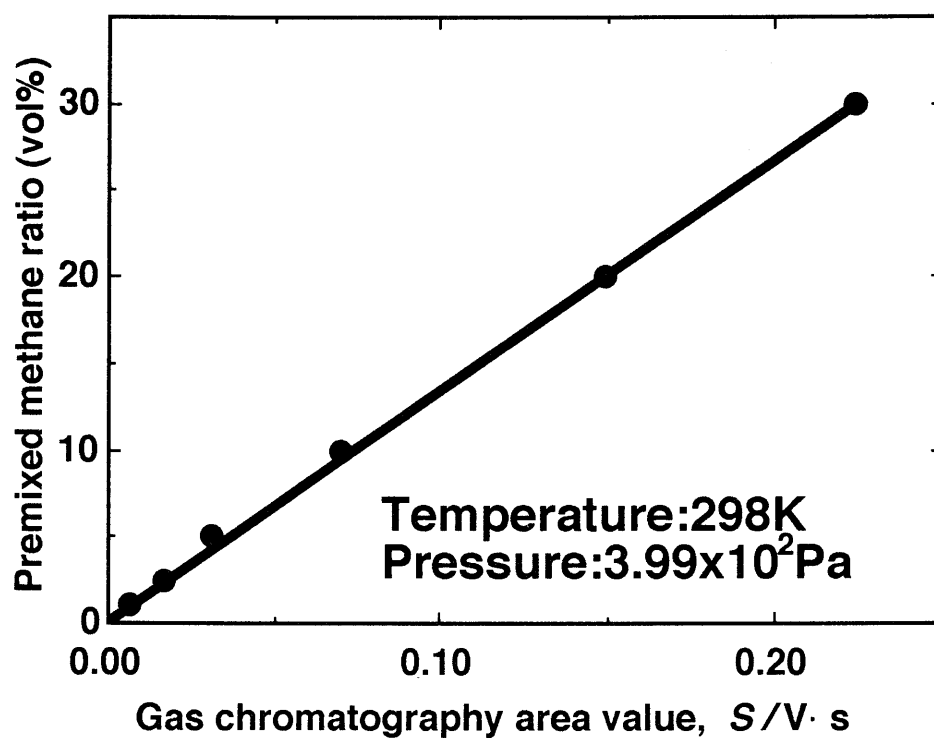


Fig.4-1 Relation between gas chromatography area value and premixed methane ratio.

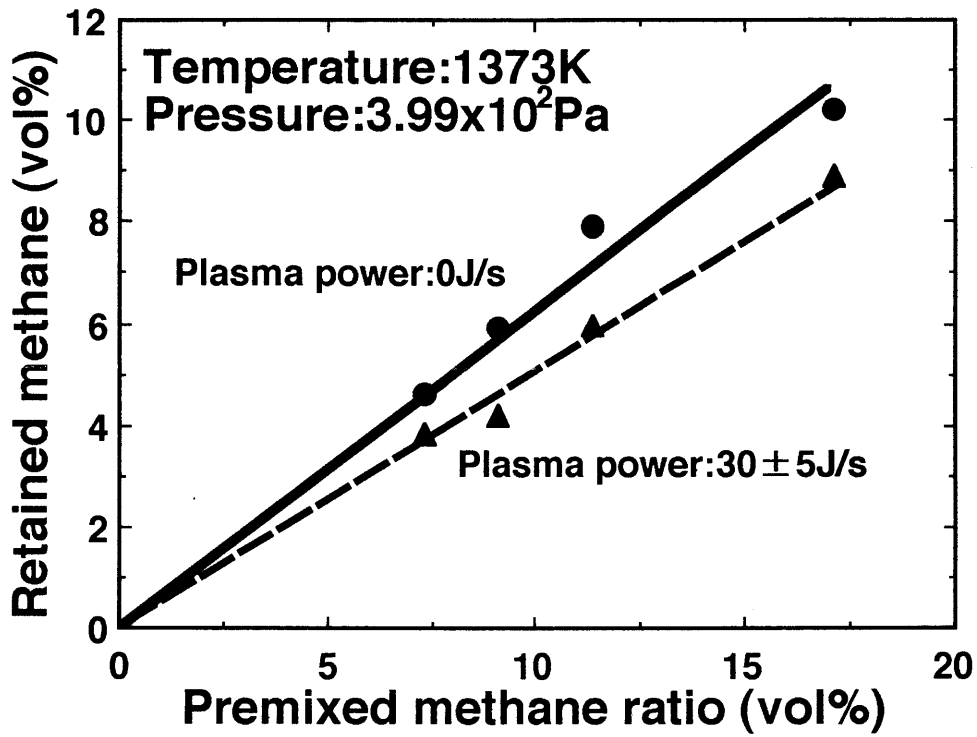


Fig.4-2 Relation between premixed methane ratio and retained methane.

3・3 試料寸法が侵入炭素量に及ぼす影響

供試材に110×20mm (L試料) および55×20mm (S試料) の2種類の低炭素鋼箔を用い、プラズマ電圧を730Vとして浸炭を行った。排気は $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の窒素導入により、圧力が $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ に保持される速度で行った。この排気速度では35sで炉内ガスが置換される。L試料のプラズマ電流が0.04Aであったのに対し、表面積が1/2のS試料のプラズマ電流は0.02Aであった。このように電圧一定では、プラズマ電流は試料表面積に比例し、電流密度は表面積によらず一定となる。各試料の処理時間と炭素濃度の関係をFig.4-3に示す。3.6ksの際には、L試料の炭素濃度は0.69mass%、S試料は0.64mass%となり、5.4ksの際には、炭素濃度はそれぞれ1.10、1.01mass%となり、同一処理時間では試料寸法によらずほぼ同じ炭素濃度となった。このことより、実際の操業において被処理材の表面積が変化しても、つまり、被処理材の数量、表面積等が変化しても、一定のプラズマ電圧、即ち電流密度を一定にすると、侵入炭素量を一定に制御することができる。

3・4 処理時間に対する炭素濃度の変化

Fig.4-4に厚さ0.25mmの低炭素鋼を供試材に用いた際の各 M_p における処理時間と試料中の炭素濃度の関係を示す。図中に黒い矢印を付けた試料の表面にはスケーリングが発生している。炭素濃度は M_p が高くなるほど、短い処理時間で最高値に達している。また一部の試料において炭素濃度は最高値に達した後僅かに減少した。減少後の炭素濃度は M_p に関係なく約1.1mass%である。しかしこの炭素濃度が減少している試料の表面にはスケーリングが発生している。

Fig.4-5に厚さ0.06mmの純鉄を供試材に用いた際の各 M_p における処理時間と炭素濃度の関係を示す。炭素濃度は M_p が高いほど、短い処理時間で一定値に達する、その値は M_p に関係なく約0.7mass%である。同一 M_p における低炭素鋼と

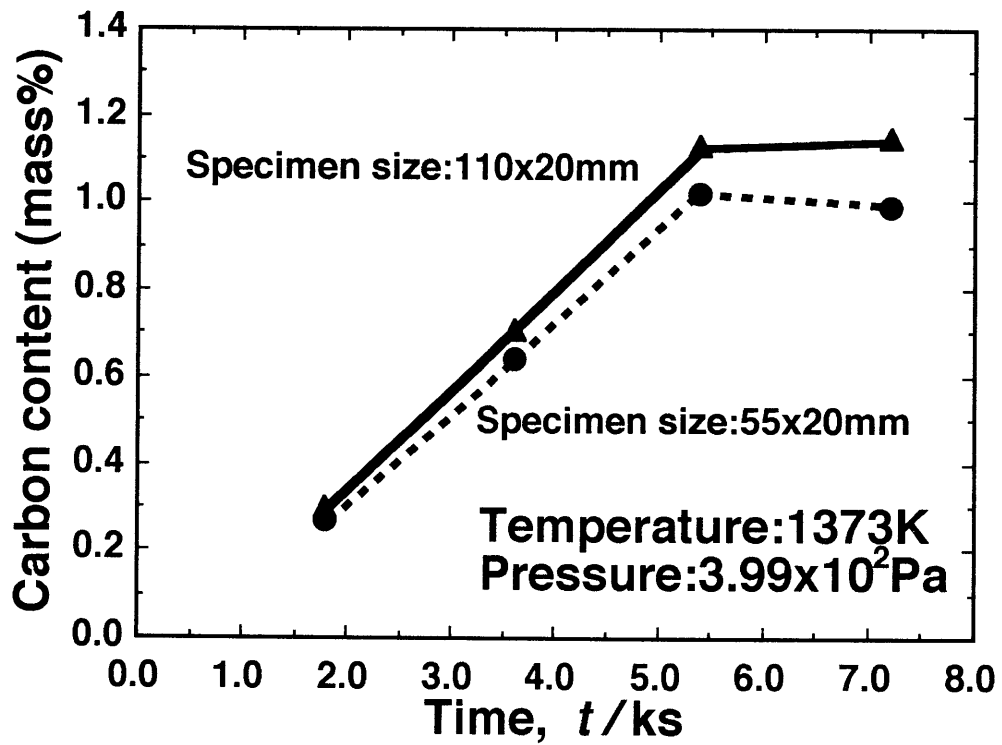


Fig.4-3 Effects of carburizing time and specimen size on the carbon content (low carbon steel).

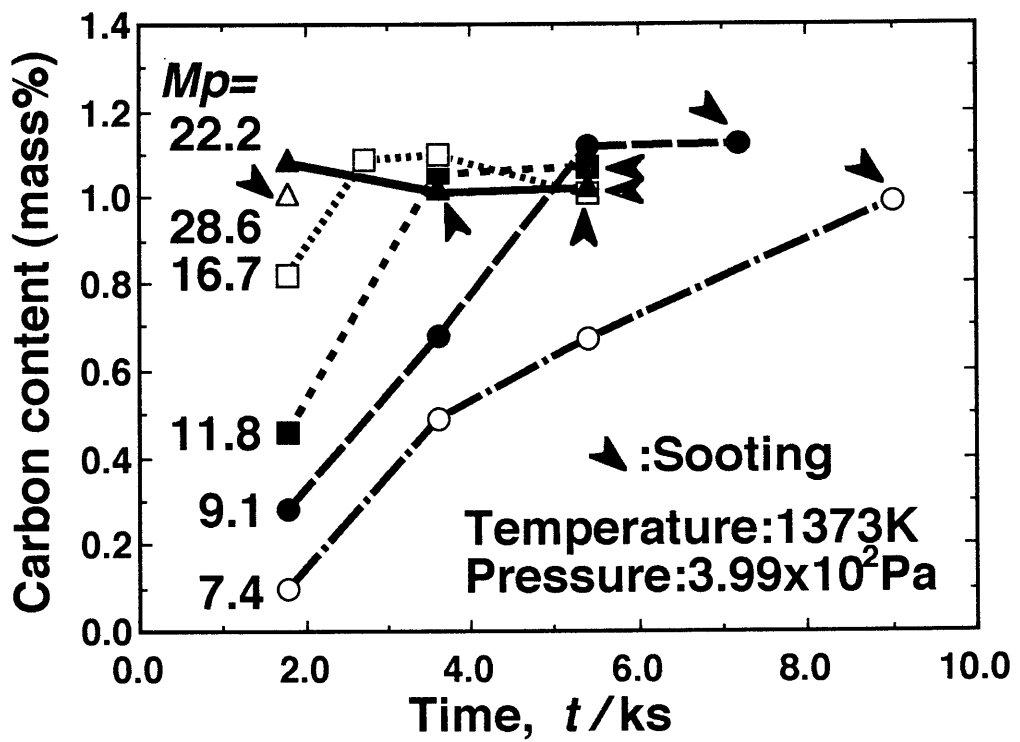


Fig.4-4 Relation between carburizing time and carbon content (low carbon steel).

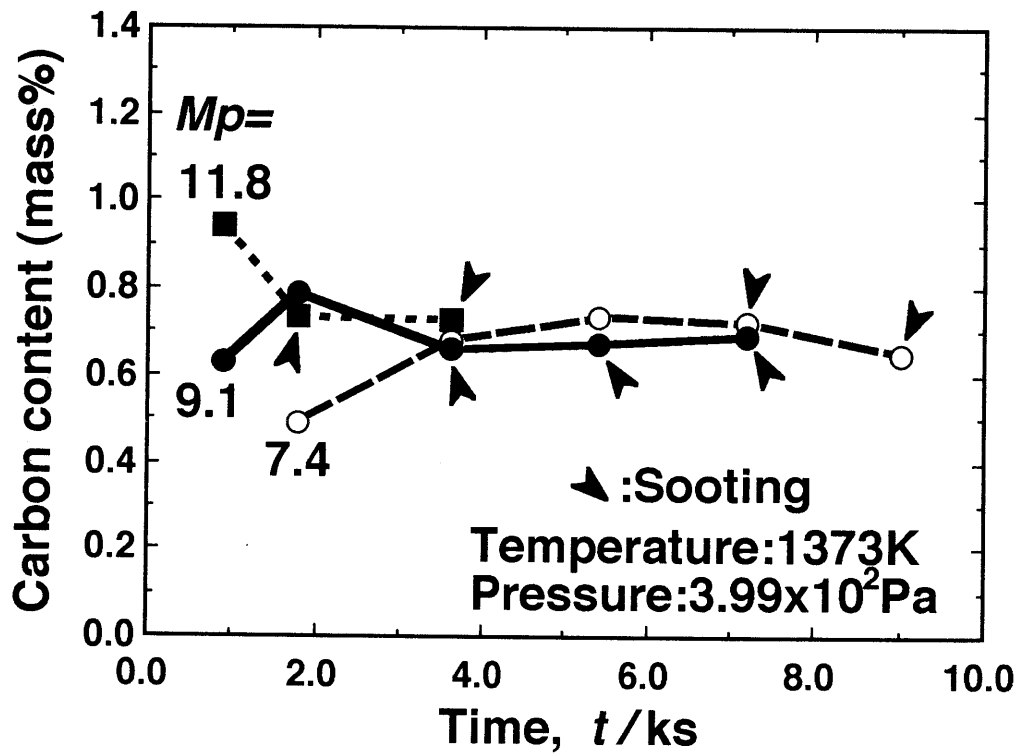


Fig.4-5 Relation between carburizing time and carboncontent (pure iron).

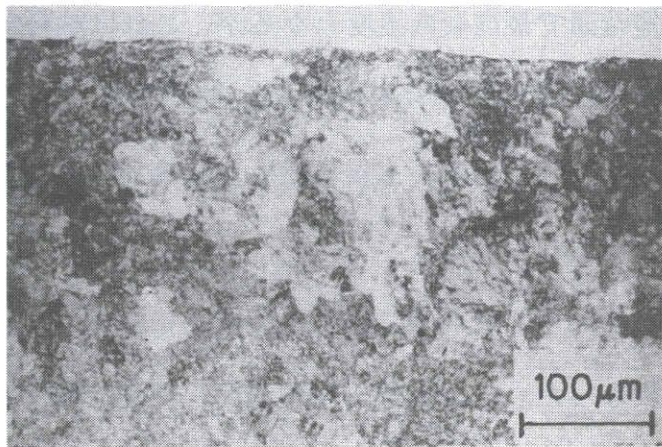
比較して、純鉄は短時間で最高炭素濃度となるが、これは試料が薄いためである。

また、最高炭素濃度に達した後の減少は、Fig.4-4に示す低炭素鋼に比べて顕著である。純鉄を用いた実験においても炭素濃度が最高値に達した後の試料の表面にはスケーリングが発生している。

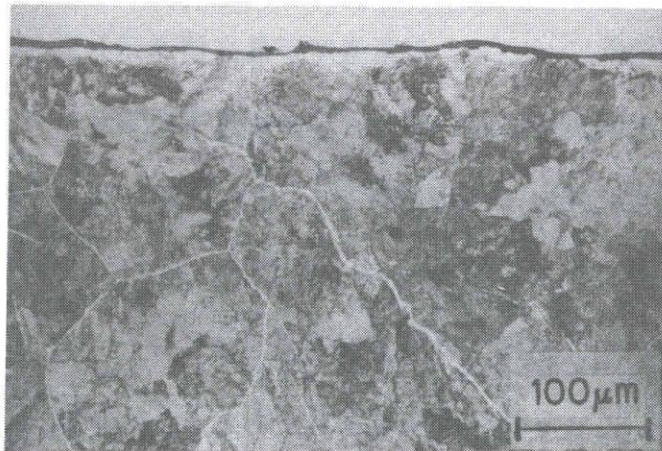
低炭素鋼と純鉄において、最高値に達した後僅かに減少して一定となる炭素濃度は、鋼種により異なった。しかし同一処理温度、処理時間で浸炭を行えば、低炭素鋼と純鉄のセメンタイトが析出する炭素濃度は同一であるので⁽⁵¹⁾、一定値となる炭素濃度の差は鋼種、つまり炭素以外の合金元素の影響ではないと思われる。

低炭素鋼および純鉄において、炭素濃度が最高値を示した後、減少する理由および両鋼種の飽和炭素濃度に違いがある理由を以下に示す。

低炭素鋼を供試材に用い、処理温度を1373K、処理圧力を 3.99×10^2 Paとし処理を行った試料の断面組織写真をFig.4-6に示す。(a)は、最高炭素濃度を示した試料の組織写真であり、(b)は、炭素濃度が最高値に達した後に減少し、表面にスケーリングが発生している試料の組織写真である。(b)の試料の素地はパーライトであるが、結晶粒界に冷却中に析出したセメンタイトが認められ、さらには試料表面付近に白層がみられる。この白層を同定するため、ピクリン酸と水酸化ナトリウム混合水溶液中で加熱した結果、内部のセメンタイトは着色されたが、表面層の白色部は着色されなかった。さらに、EPMAを用いて炭素濃度を測定したが、表面付近の白層の炭素濃度は0.1mass%以下であった。このことより、表面の白層はフェライトと考えられる。よってこのフェライトの発生により、試料中の炭素濃度の減少が起こると思われる。また、0.25mm厚さの低炭素鋼箔と0.06mm厚さの純鉄における白層の厚さがほぼ等しいことより、試料厚さの薄い純鉄の方が、最高炭素濃度を示したのちの炭素減少量が多くなったと考えられる。



(a) Premixed methane ratio : 11.8vol%
Time : 3.6ks
Carbon content : 1.08mass%



(b).Premixed methane ratio : 22.2vol%
Time : 5.4ks
Carbon content : 1.04mass%

Fig.4-6 Cross section optical micrographs of the plasma-carburized low carbon steel specimens.
(Treating temperature:1373K,
Pressure : 3.99×10^2 Pa,
3% Nital etched).

3・5 スーティングおよび脱炭の発生メカニズム

(1) スーティングの発生メカニズム

0.25 mm厚の低炭素鋼箔については、Fig.4-4中に黒の矢印で示すように、炭素濃度が最高値の1.1mass%を示した後に減少している試料の表面にはスーティングが発生している。煤が発生する際にはプラズマ電流が増加している。プラズマ電流が増加することにより、試料表面への炭素供給が増加し、過剰の炭素が煤となって堆積する。また、一旦煤が発生すると、試料中への炭素の供給が妨げられ、雰囲気より供給される炭素は試料表面に堆積する。なお、煤の発生にともないプラズマ電流が増加する理由は、煤が堆積すると試料からの電子放出が増加し⁵²するためである。

(2) 脱炭発生メカニズム

Fig.4-4やFig.4-5において、炭素濃度が最高値に達した後、減少する原因は、Fig.4-6(b)に示した組織写真で観察されるように、試料表面付近で脱炭が生じているためである。焼ならしや焼なましを施した鋼を顕微鏡観察すると、表面部の化学組成が変化することがある。脱炭はこの現象の一つであり、酸化性雰囲気や水素中に水分を含んだ雰囲気で処理を行った際に発生する。本研究において浸炭を終了した後、つまりプラズマの発生を停止した後の試料は、炉内で冷却するためその冷却速度は遅い。よって、冷却時に脱炭が発生する可能性があるが、それを防止する目的で冷却時のチャンバ内圧力を $1.33 \times 10 \text{ Pa}$ 以下としている。予備実験において炭素濃度1.05mass%のSK3丸棒試料を上記と同じ方法で冷却したが、脱炭は観察されなかった。また本研究においても、Fig.4-6(a)に示した試料中の炭素量が最高値となる前、つまり試料厚さ0.25 mmの低炭素鋼箔で炭素濃度が

1.1mass%に到達していない試料においては、光顕観察で脱炭層が確認されない。以上より、冷却途中にこの脱炭層が発生したとは考えられない。

金属内に電流が流れると、エレクトロマイグレーションが発生する⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。金属内に侵入した炭素原子は、電子流により電流と逆方向、つまり試料内部より表面への力を受けるが、炭素の原子量は12であり、電子に対して約2万倍の質量があるので、このような表面への電子の流れによって炭素原子が移動するとは考えにくい。また、この現象により炭素が移動するのであれば、試料内部より炭素が表面に向かって順次移動するので、表面部のみに脱炭が発生することはない。

試料に煤が発生すると、プラズマにより処理雰囲気から供給される炭素は煤上に堆積する。この際、処理雰囲気ガスは煤の膜を通過して元の鉄試料表面まで到達する。つまり試料を処理雰囲気中でプラズマを発生させずに昇温した状態となる。試料を7.4~16.7volの導入メタン濃度雰囲気中にプラズマを発生させずに保持すると、脱炭が発生する。以上のメカニズムによって表面に煤が発生した試料に脱炭層が形成される。

煤発生によるプラズマ放電の変化が雰囲気中メタンの分解に影響を与え、試料への炭素供給状態を変化させること、および、煤発生により試料表面に形成される炭素皮膜が試料中への炭素供給を妨害することにより、脱炭層が形成される。

4、結言

短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる、厚さ0.25mmの低炭素鋼箔および厚さ0.06mmの純鉄箔を供試材に用いてプラズマ浸炭を行い、処理条件が試料炭素濃度および組織に与える影響を調査し以下の結果を得た。

(1) 表面積が異なっても、一定の電圧を加えることにより、一定の電流密度が得られ、同一処理時間であれば、浸炭量が制御できる。

(2) 炉内メタン濃度が高いほど短い処理時間で炭素濃度は最高値に到達する。さらに浸炭を続ければ炭素濃度は僅かに減少した。この試料の表層近傍には、脱炭により発生したフェライト層が確認された。

(3) 炭素濃度が最高値を示した後に減少している試料の炭素濃度は、炉内メタン濃度に関係なく低炭素鋼においては1.1 mass%、純鉄においては0.7 mass%となった。両鋼種の炭素濃度に差があるのは、脱炭により生じたフェライト層の厚さが試料厚さによらず一定で、試料厚さの薄い純鉄箔の方が試料全体に対するフェライト層の割合が大きいためである。

(4) 表面に煤が発生している試料のみ脱炭した。発生した煤が雰囲気中メタンの分解に影響を与えて炭素供給状態を変化させること、および、試料表面の煤の膜が炭素供給を妨害し、処理雰囲気がプラズマの影響を受けず直接試料に接することにより、脱炭層が形成される。

第5章 メタンを用いたプラズマ浸炭における試料炭素濃度の予測

1、緒言

減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、炭素を被処理材に衝突侵入させるプラズマ浸炭は、高温処理が可能で、被処理材表面を均一に浸炭でき、かつ浸炭ガスの消費が少ない等の利点がある⁽¹⁵⁾。そこでガス浸炭等の従来の浸炭方法に代替すべく、様々な研究が成されている。

Grube⁽¹⁶⁾は試料への侵入および炉壁等への付着により浸炭中に消費される炭化水素ガスの量を、導入ガスと排出ガス中の炭化水素ガス中の差より求めた。その結果、炉内滞留時間が長いほど試料に侵入する炭素量は少なくなり、浸炭中に消費される炭化水素ガス量は多くなった。また窒素ガスを混合して浸炭ガスを希釈すると、侵入炭素量は減少し、消費される炭化水素ガスは増加した。しかし、炉内分析を利用して試料に侵入した炭素量を推定することは試みておらず、過剰に浸炭された試料表面の炭素量を減少させるために、浸炭サイクル中に拡散期を設けている。よって浸炭期に侵入した炭素量が処理毎に変化する可能性を含み、拡散期を経過した後の試料の表面炭素濃度および有効浸炭深さを一定に制御することは困難であると思われる。

Casadesusら⁽¹⁷⁾は炉内ガス中のメタン量を質量分析計により分析しつつ、試料へ侵入した炭素量を熱天秤により連続測定した。侵入炭素量に炉内メタン量が影響を与え、処理温度が高いほど試料への炭素侵入効率が向上することを明らかにした。しかし、炉内メタン量と侵入炭素量との関係について細部に検討したわけではない。

Legge⁽¹⁸⁾はプラズマ電力調整装置を用いての侵入炭素量制御を試みた。しかし、最終的な表面炭素濃度の調整は、Grube⁽¹⁶⁾と同様に拡散期を処理中に設けることにより行っている。

第3章において、プラズマ浸炭における残留メタン濃度測定法を開発し、プラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素原子数と、被処理材に侵入した炭素原子数に関係があることを明らかにした⁽⁵⁰⁾。また、第4章においては、短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる箔試料を供試材に用い、炉内メタン濃度が高いほど短い処理時間で炭素濃度は最大値に到達し、その後表面層にフェライトが発生して炭素濃度は僅かに減少することを観察し、スーティングおよび脱炭発生メカニズムについての考察を行うとともに、プラズマ電圧を一定にすると試料表面積によらず電流密度と侵入炭素濃度が一定となることを明らかにした⁽⁵⁵⁾。

本章では、プラズマ電流およびプラズマ電圧を変化させて浸炭を行い、それらが試料中への炭素侵入に与える影響について調査した。また処理後の試料についての組織観察を行った。さらにはプラズマ電流、プラズマ電圧および処理時間により処理中の試料の炭素濃度を予測する方法について検討を行った。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

供試材には化学組成を第4章のTable4-1に示したと同様の肌焼用アルミキルド低炭素鋼（低炭素鋼）箔を用いた。試料厚さは0.25mm、幅が20mm、全長が140mmであり、一端に電極に試料を固定するφ8.0mmの孔を有する。全試料ともアセトンにより脱脂した後、プラズマ浸炭を行った。

2・2 実験装置および実験方法

本章において使用したプラズマ浸炭システムの概略をFig.5-1に示す。炉内容積は約 $5.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ である。油回転ポンプとチャンバ間のバルブ開度は可変であるが、全開にして排気能力を最大とすると、 $2.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の窒素導入により、チャンバ内の圧力は $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ に保持される。

試験片を上部より挿入されている電極棒に固定し、炉心管の中央部に設置した。浸炭ガスをキャリアガスとともにチャンバ内に導入するため、6本のガス導入管を炉心管壁近傍に設けた。チャンバ内を窒素で置換した後に $1.33 \times 10 \text{ Pa}$ 以下まで減圧し、昇温を開始した。目標浸炭温度に到達後、チャンバ内を排気しつつ、浸炭ガスのメタンをキャリアガスの水素に体積割合で22.2%混合して導入した。チャンバ圧力を一定に維持し、箔試料を陰極、ガス導入管を陽極として、プラズマ浸炭を行った。

炉内ガス採取シリンダ内の圧力をチャンバ圧力よりも低くし、浸炭中の試料近傍ガスを、試料より5mmの位置に設置した炉内ガス採取管を用いてシリンダ内へ導いた。その後ヘリウムで希釈した雰囲気ガスを、シリンダ内容積の減少によって加圧し、ガスクロマトグラフィへ送り込み残留メタン濃度を測定した。プラズマ浸炭を所定の時間行った後、排気を継続したまま浸炭ガスの導入を停止し、炉を下部へ移動して試料を迅速に冷却した。

処理温度を $1293 \pm 11 \text{ K}$ 、チャンバ圧力を $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、処理時間を1.8～9.0ksとし、プラズマ電流は0.02、0.03、0.04Aの3段階とした。

得られた試料の炭素濃度は、表面に付着した煤を、粒度# 800の耐水研磨紙により除去し、アセトンにて脱脂した後に燃焼法で分析した。

組織観察は、試料断面を鏡面に研磨した後に3%ナイトルで腐食し、光学顕微鏡により行った。

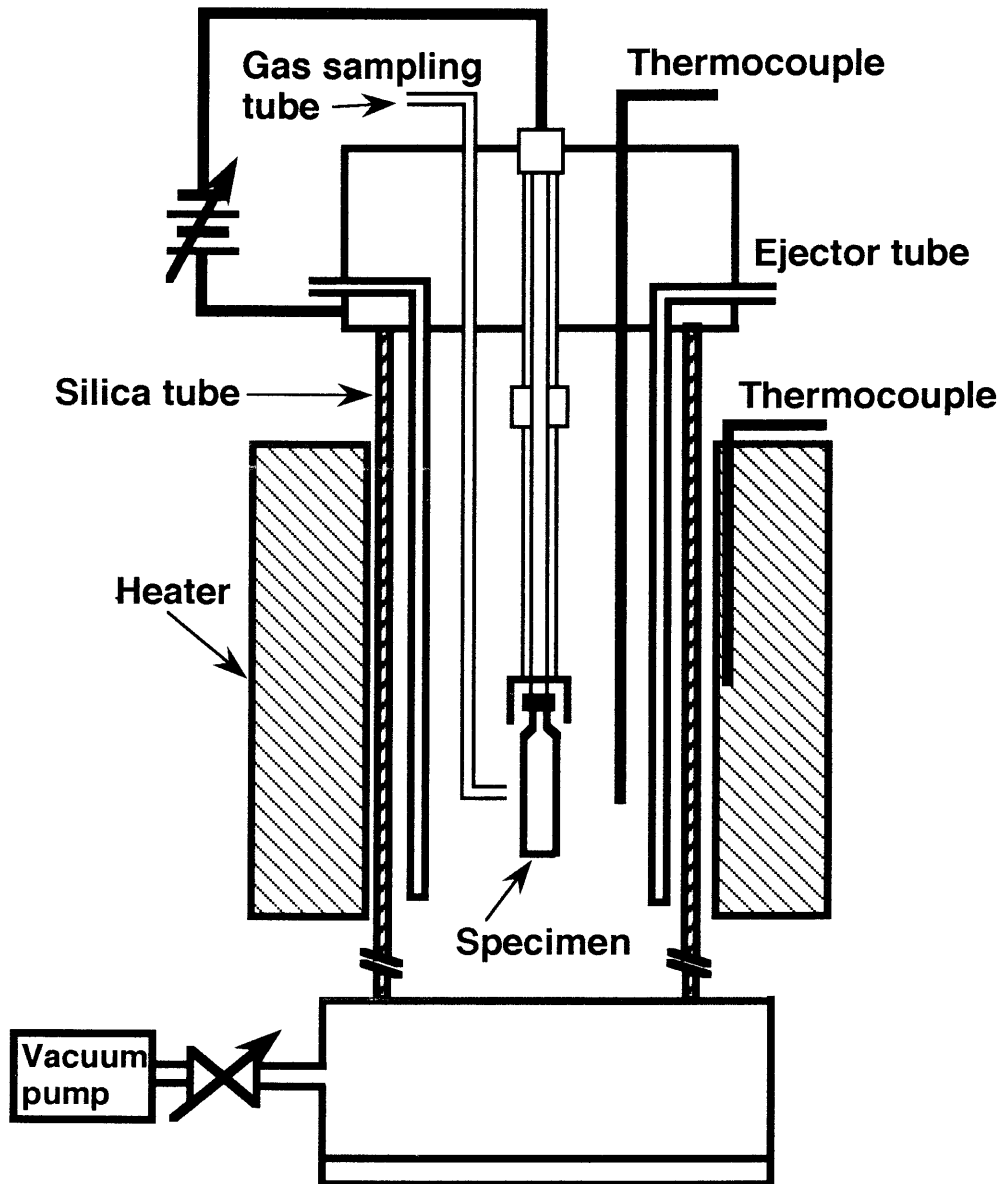


Fig.5-1 Schematic diagram of plasma carburizing system.

3、実験結果および考察

3・1 光学顕微鏡組織

Fig.5-2にプラズマ浸炭後の代表的な光学顕微鏡観察結果を示す。(A)はプラズマ電流が0.02A、処理時間が1.8ksで処理後の炭素濃度が0.35mass%の試料、(B)はプラズマ電流が0.03A、処理時間が3.6ksで処理後の炭素濃度が0.77mass%の試料、(C)はプラズマ電流が0.04A、処理時間が7.2ksで処理後の炭素濃度が1.76mass%の試料である。また(C)の試料表面にはスケーリングが発生していた。

(A)試料は白色部と黒色部があり、白色部は表層にも存在していた。白色層の炭素濃度をE PMAにより測定したところ0.1mass%以下であった。(A)試料の炭素濃度は0.35mass%で亜共析組成である。よって白色部は炉冷時にオーステナイト相の分解により生成した初析フェライトであり、黒色部はパーライトである。

(B)試料の組織も(A)試料と同様に白色部がフェライトであり、黒色部がパーライトである。

(C)試料の組織は大部分がパーライトであり、粒界および表層に白色部が観察される。この白色部を同定するためピクリン酸ソーダ中で試料を加熱した。粒界の白色部は青黒く着色されたが、表層の白色層は着色されなかった。E PMAを用いて粒界と表層の白色部の炭素濃度を測定したが、粒界白色部の炭素量は約7.0mass%であり、表層白色部の炭素濃度は0.1mass%以下であった。よって粒界白色部は炉冷時に析出した網目状のセメンタイトで、表層の白色層は脱炭により生じたフェライトである。(C)試料に存在したフェライト層は、表面に発生した煤により試料表層の電位勾配が増加して試料より流出する電子が増加し、この電子の流れにより炭素原子が試料外へ押し出されたために発生したと思われる⁽⁵⁵⁾。

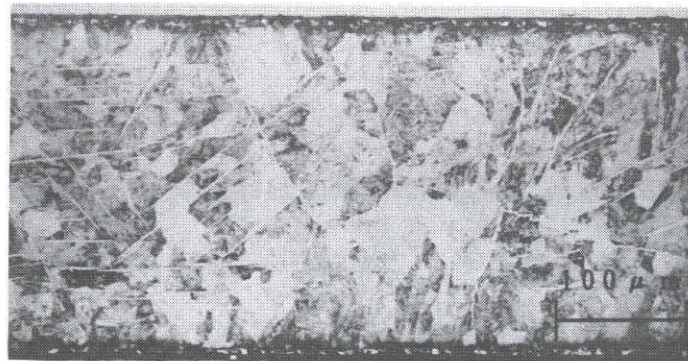
全試料とも1293±11Kより炉冷したため、非常に大きな結晶粒となっている。



**(A) Treating time:1.8ks,
Plasma current:0.02A
Carbon content:0.35mass%**



**(B) Treating time:3.6ks,
Plasma current:0.03A
Carbon content:0.77mass%**



**(C) Treating time:7.2ks,
Plasma current:0.04A
Carbon content:1.76mass%**

Fig.5-2 Cross section optical micrographs of the plasma-carburized low carbon steel specimens.

3・2 プラズマ電流が炭素侵入量に及ぼす影響

各プラズマ電流における試料中の炭素濃度と処理時間の関係をFig.5-3に示す。図中に黒い矢印を付けた試料の表面には煤の発生が認められた。煤が堆積すると試料からの電子放出が増加し⁽⁵²⁾、プラズマ電流が増加して、試料へ過剰の炭素が供給されるために発生したと思われる。同一処理時間ではプラズマ電流が高いほど炭素濃度が高くなった。全てのプラズマ電流において処理時間が長くなると試料中の炭素濃度が増加した。

プラズマ電流を0.04Aとすると、5.4ksより長時間処理を行った試料の炭素濃度増加率が減少し、約1.9mass%に収束する傾向がある。第4章で本章と同じ低炭素鋼箔を供試材に用い、 3.99×10^2 Paの圧力で、温度を1373K、導入メタン濃度を7.1~28.6vol%として処理を行った際の炭素濃度は、高炉内メタン濃度ほど短い処理時間で一定値に収束し、飽和するような挙動を示した⁽⁵⁵⁾。よって本章においてプラズマ電流を0.04Aとし、5.4ksより長く処理し高炭素濃度となった試料は、飽和炭素濃度になりつつあり炭素量の増加率が鈍ったと思われる。なお第4章の炭素濃度収束値は、炉内メタン濃度に関係なく約1.1mass%であった。本章における導入メタン濃度が22.2vol%の際のプラズマにより分解されるメタン量は、第3章の約1.7倍であった。これは本章におけるプラズマ電流密度およびプラズマ電圧が大きかったためである。これらのことより本章で収束する炭素濃度が約1.9mass%と、第3章の炭素濃度飽和値1.1mass%の1.7倍になったと思われる。

3・3 プラズマ電圧が炭素侵入量に及ぼす影響

プラズマ電流および処理時間を一定とした際にプラズマ電圧が試料炭素濃度に与える影響について調査した。プラズマ浸炭において処理温度、真空度、ガス組成、プラズマ発生電源の能力、被処理材である陰極と陽極の大きさおよび位置関

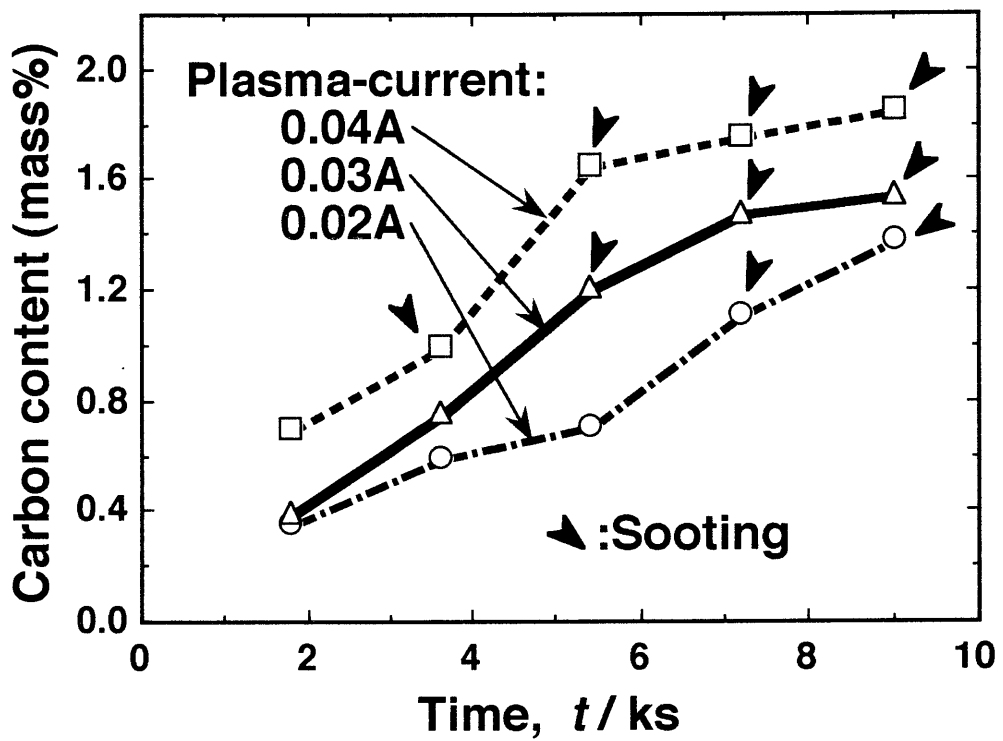


Fig.5-3 Effects of plasma current and treating time on the carbon content.

係等が一定であれば、プラズマ電流によりプラズマ電圧が一義的に決定される。しかし実際の処理においてすべての条件を常に一定にすることは不可能であり、炉内状態によってプラズマ電流に対するプラズマ電圧が変化する。また本研究において使用したプラズマ電源は、プラズマ電流とプラズマ電圧を独立に制御することが不可能であった。よってプラズマ電流を一定に制御して処理を行い、0.6ks毎に測定したプラズマ電圧の平均値をその処理におけるプラズマ電圧（以下これを平均プラズマ電圧と呼ぶ）とした。処理時間が5.4ks、プラズマ電流が0.02および0.03Aの際の平均プラズマ電圧に対する試料炭素濃度の関係をFig.5-4に示す。プラズマ電流が0.02Aの試料の炭素濃度を●印で、0.03Aの試料の炭素濃度を▲印で示した。各々のデータを用いての最小自乗法による一次近似直線を実線および点線で示した。

最小自乗法により近似した各プラズマ電流における試料炭素濃度と平均プラズマ電圧の関係式を示す。

$$\text{プラズマ電流が0.02Aの場合} \quad C(E) = 2.87 \times 10^{-3} E - 0.73 \quad (5-1)$$

$$\text{プラズマ電流が0.03Aの場合} \quad C(E) = 3.96 \times 10^{-3} E - 1.23 \quad (5-2)$$

$C(E)$: 試料炭素濃度 (mass%)

E : 平均プラズマ電圧 (V)

以上のように平均プラズマ電圧の増加に伴い炭素濃度が増加しており、プラズマ電圧も炭素濃度に著しい影響を与える。

近似直線の勾配はプラズマ電流が0.03Aの方が大きく、平均プラズマ電圧に対する炭素濃度増加係数が大きい。

Fig.5-3におけるプラズマ電流が0.02Aの際の平均プラズマ電圧は各試料毎に異なっていた。先に述べたように炉内条件が一定であれば、プラズマ電流によりプラズマ電圧は一義的に決定される。しかし実際のプラズマ電圧は各処理において

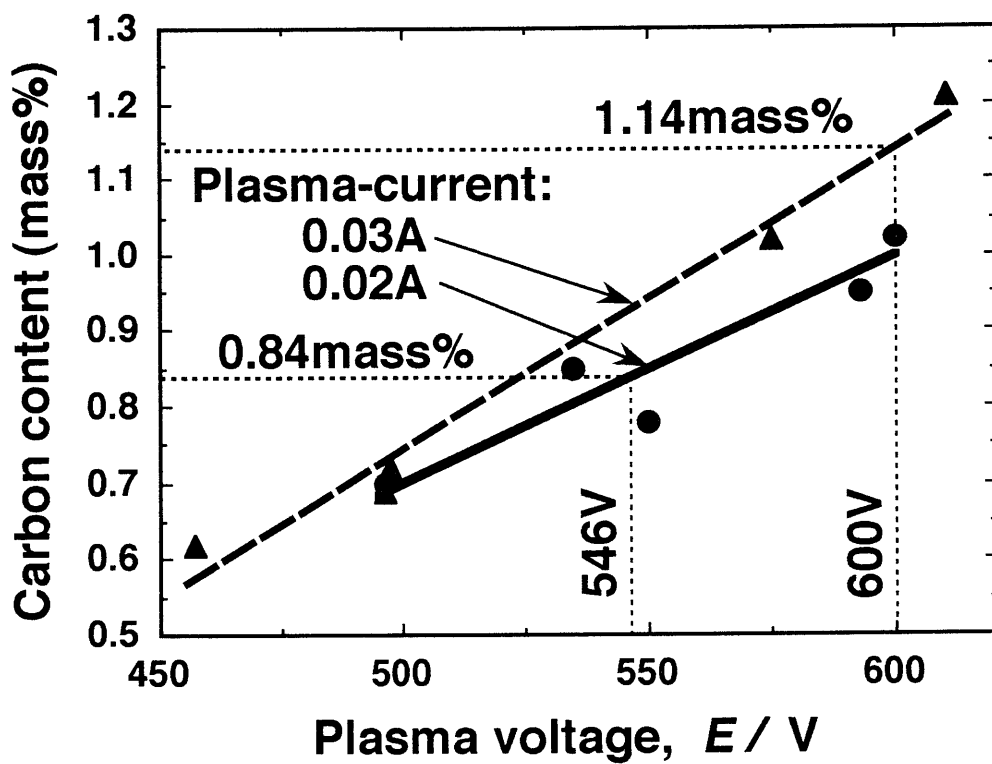


Fig.5-4 Effect of plasma voltage on the carbon content.

異なっており、プラズマ電流に対応する真のプラズマ電圧を求めることは困難である。しかし多くの処理を行い、その際のプラズマ電圧の平均を求めるとこれが真のプラズマ電圧に近い値となると思われる。そこでFig.5-3におけるプラズマ電流が0.02Aの際の平均プラズマ電圧の平均値（以下これを標準プラズマ電圧と呼ぶ）を求めると546Vとなる。この値を式(5-1)に代入すると、プラズマ電流が0.02Aの際の標準プラズマ電圧に対応する炭素濃度は0.84mass%となる。同様にプラズマ電流が0.03Aにおける標準プラズマ電圧は600Vであり、式(5-2)に代入すると炭素濃度は1.15mass%となる。

なお、試料表面へ煤が発生すると、プラズマ電流が増加する。よって、プラズマ電流を設定値に調整するために、プラズマ電圧を煤発生にともなって低下させた。

3・4 プラズマ電流と炭素濃度増加係数の関係

各プラズマ電流における試料炭素濃度が一定値に収束していない範囲での処理時間に対する炭素濃度の最小自乗法による一次近似直線をFig.5-5に示す。ただし近似を行うにあたって、プラズマ電流が0.04Aで処理時間が7.2ksと9.0ksのデータは、飽和炭素濃度に到達しつつあるため計算から除外した。最小自乗法により近似した各プラズマ電流における試料炭素濃度と処理時間の関係式を示す。

$$\text{プラズマ電流が0.02Aの場合} \quad C(t)=0.13t+0.10 \quad (5-3)$$

$$\text{プラズマ電流が0.03Aの場合} \quad C(t)=0.17t+0.14 \quad (5-4)$$

$$\text{プラズマ電流が0.04Aの場合} \quad C(t)=0.27t+0.14 \quad (5-5)$$

$C(t)$: 試料炭素濃度 (mass%)

t : 処理時間 (ks)

プラズマ電流が0.02Aの一次近似式(5-3)の勾配に対して、0.03Aの近似式(5-4)お

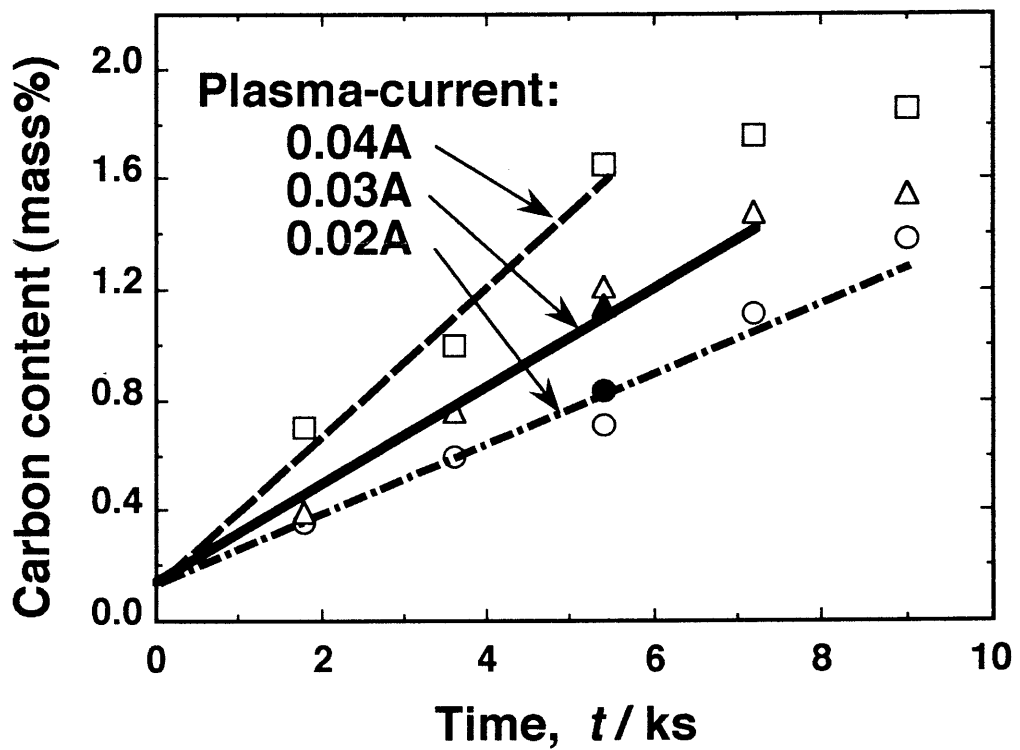


Fig.5-5 Effect of plasma current and treating time on the carbon content and approximate line obtained by the least squares method.

よび0.04Aの近似式(5-5)の勾配はそれぞれ1.3倍、2.0倍であり、各プラズマ電流の倍率にほぼ等しくなった。

プラズマ電流が0.02Aの際の標準プラズマ電圧を式(5-1)に代入した、処理時間5.4ksに対応する炭素濃度を、Fig.5-5中に●印で示し、プラズマ電流が0.03Aの場合を同様に▲印で示した。各データとも処理時間に対する炭素濃度の一次近似直線とよく一致している。

3・5 プラズマ電圧による試料炭素濃度の予測法

プラズマ電流が0.02～0.04Aの範囲において、処理温度を $1293 \pm 11\text{K}$ 、圧力を $3.99 \times 10^2 \text{Pa}$ に管理すると、導入メタン濃度が22.2vol%の際には炉内メタン濃度は $12.7 \pm 1.6\text{vol}\%$ となった。炉内メタン濃度が一定に管理されている際に、炭素侵入に影響を与えるのは処理時間、プラズマ電流、プラズマ電圧の3因子である。プラズマ電流、プラズマ電圧はプラズマ発生用電源の能力、および被処理材である陰極と陽極の位置関係等により制限を受けるが、その制限内においてプラズマ電流、プラズマ電圧を任意に設定することが可能である。同一プラズマ電流ではプラズマ電圧による炭素濃度の変化係数が処理時間に依存せず、式(5-1)、(5-2)の平均プラズマ電圧の係数が処理時間によらず一定であると考えられる。したがって式(5-3)に処理時間を代入して得た炭素濃度を、標準プラズマ電圧の546Vと0.6ks毎に測定した平均プラズマ電圧の差に式(5-1)の係数を掛けた値で補正することにより、プラズマ電流が0.02Aで処理した試料の炭素濃度を求めることができる。プラズマ電流が0.03Aで処理した試料の炭素濃度も同様に式(5-2)、(5-4)より求めることができる。各プラズマ電流における平均プラズマ電圧および処理時間に対する試料炭素濃度の関係式は以下のようなになる。

プラズマ電流が0.02Aの場合

$$C(E, t) = 0.13t + 2.87 \times 10^{-3} (E - 546) + 0.10 \quad (5-6)$$

プラズマ電流が0.03Aの場合

$$C(E, t) = 0.17t + 3.96 \times 10^{-3} (E - 600) + 0.14 \quad (5-7)$$

$C(E, t)$: 試料炭素濃度 (mass%)

式(5-6)、(5-7)に処理時間および平均プラズマ電圧を代入して求めた炭素濃度と、実験により得られた試料の実際の炭素濃度を Table5-1 に示す。これによると計算により求めた炭素濃度と実験で得られた試料の炭素濃度はほぼ等しい。

以上のようにプラズマ電流を一定に制御した際の処理時間とプラズマ電圧に対する炭素濃度の関係式を予め求め、これに処理時間および平均プラズマ電圧を代入すれば、その時点における試料の炭素濃度を予測できる。

3・6 試料炭素濃度の制御および予測

基準となるプラズマ電流での処理時間に対する炭素濃度の変化係数、および各プラズマ電流でのプラズマ電圧に対する炭素濃度の変化係数と標準プラズマ電圧を求め、以下の計算式の係数とする。導入メタン配合割合および処理温度を一定とすると、炭素濃度が飽和しない範囲における試料の炭素濃度が、プラズマ電流、平均プラズマ電圧および処理時間をこの式に代入することにより予測できる。またこの式を用いることにより、プラズマ浸炭での炭素濃度が飽和しない範囲における試料の炭素濃度の制御が可能となる。

Table 5-1 Relation between the carbon content calculated from the equation (5-6),(5-7) and experimental value.

Plasma current (A)	Treating time (ks)	Measured plasma voltage (V)	The carbon content (mass%)	
			Claculated value	Experimental value
0.02	1.8	540.0	0.32	0.35
	3.6	546.0	0.57	0.60
	5.4	494.0	0.65	0.70
	7.2	536.2	1.01	1.03
	9.0	560.0	1.31	1.38
0.03	1.8	579.3	0.36	0.38
	3.6	602.1	0.76	0.77
	5.4	609.2	1.09	1.21
	7.2	605.8	1.39	1.48
	9.0	614.1	1.73	1.56

$$C(E, t, I_m) = \sum \left\{ \alpha_m t_n I_{m_n} / 0.02 + \beta_{m_n} (E_n - E_{s_n}) \right\} + \gamma \quad (5-8)$$

$C(E, t, I_m)$: 試料炭素濃度(mass%)

α_m : プラズマ電流が0.02Aでの処理時間に対する炭素濃度増加係数

t_n : 第nステップの処理時間

I_{m_n} : 第nステップのプラズマ電流

β_{m_n} : 第nステップのプラズマ電圧による炭素濃度の変化係数

E_n : 第nステップの平均プラズマ電圧

E_{s_n} : 第nステップで使用したプラズマ電流値に対する標準プラズマ電圧

γ : 供試材の炭素濃度

プラズマ電流の上限値および下限値を選択した後、式(5-8)を用いて浸炭処理のシミュレーションを行うことにより、目標とする炭素濃度を得るための処理条件を決定することができる⁽⁵⁶⁾。

本章においては供試材に厚さ0.25mmの箔を使用したか、温度1293Kにおける炭素原子の拡散係数濃度依存式の決定と式(5-8)の応用により、バルク材中の炭素濃度プロファイルの制御が可能となる⁽⁵⁶⁾。

4、結言

短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる、厚さが0.25mmの低炭素鋼箔を供試材に用い、導入メタン濃度を22.2vol%、処理温度を 1293 ± 11 Kとしてプラズマ浸炭を行い、プラズマ電流、プラズマ電圧が侵入炭素濃度に与える影響を調査し、以下の結果を得た。

(1) 0.02~0.04Aのプラズマ電流において、プラズマ電流が大きく、処理時間が長いほど試料中の炭素濃度が増加した。

(2) プラズマ電流0.04Aで長時間処理を行うと、炭素濃度の増加が鈍り、一定値に収束する。本研究におけるその値は、約1.9mass%であった。

(3) 浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、プラズマ電圧の増加に伴い炭素濃度が一次関数的に増加した。

(4) 各プラズマ電流における処理時間に対する炭素濃度増加係数はプラズマ電流に比例した。

(5) 各プラズマ電流における標準プラズマ電圧と処理時の平均プラズマ電圧の差を用いて試料炭素濃度を補正すると、各プラズマ電流における処理時間に対する炭素濃度の一次近似直線と一致した。

(6) 浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、処理時間および平均プラズマ電圧に対する炭素濃度の関係式が得られた。

(7) 各プラズマ電流での処理時間に対する炭素濃度の変化係数、およびプラズマ電圧に対する炭素濃度の変化係数を求めることにより、処理条件に対する炭素濃度の予測式が決定できる。

第6章 プラズマ浸炭におけるプロパン利用による炭素侵入の高効率化

1、緒言

浸炭焼入れは機械部品の耐摩耗性、耐疲れ強さを向上させるために使用される。その中でもプラズマ浸炭は高温処理が可能であり、被処理材を均一に浸炭できる利点がある⁽¹⁵⁾。前章まではメタンを浸炭ガスとして用いてきたが、一分子当たりの炭素原子数がメタンの3倍であり、原子への解離エネルギーがメタンより小さく、またメタンより安価なプロパンを浸炭ガスとして用いれば、浸炭時間の短縮および浸炭ガス消費量を削減でき、処理価格を著しく低減できる。しかしながら、プロパンはメタンより高温で分解し易いため炭素供給が過剰になり、被処理材表面に煤を生じ易く、侵入炭素濃度制御が困難であった。

そこで本章では、プロパンを浸炭ガスに用いた際に試料炭素濃度に影響を及ぼす因子を明確にし、その因子を変化させて炭素濃度を制御し、浸炭中のプラズマ電流、電圧等より炭素濃度を推定する方法を検討した。またメタンを浸炭ガスに用いた際の浸炭結果と比較も行った。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

供試材には化学組成を第4章のTable4-1に示したと同様の肌焼用アルミキルド低炭素鋼（低炭素鋼）箔を用いた。試料厚さは0.25mm、幅が20mm、全長が

140mmであり、一端に電極に試料を固定するφ8.0mmの孔を有する。全試料ともアセトンにより脱脂した後、プラズマ浸炭を行った。

2・2 実験装置および実験方法

プラズマ浸炭は第5章のFig.5-1と同じ装置で行った。試験片を上部より挿入されている電極棒に固定し、炉心管の中央部に設置した。浸炭ガスをキャリアガスとともにチャンバ内に導入するため、6本のガス導入管を炉心管壁近傍に設けた。チャンバ内を窒素で置換した後に 1.33×10^2 Pa以下まで減圧し、昇温を開始した。目標浸炭温度に到達後、チャンバ内を排気しつつ、浸炭ガスのプロパン、メタンをキャリアガスの水素に混合して導入した。チャンバ圧力を一定に維持し、箔試料を陰極、ガス導入管を陽極として、プラズマ浸炭を行った。

浸炭中の試料近傍ガスは第5章と同様に、炉内ガス採取シリンダ内の圧力をチャンバ圧力よりも低くし、試料より5mmの位置に設置した炉内ガス採取管を用いてシリンダ内へ導いた。その後ヘリウムで希釈した雰囲気ガスを、シリンダ内容積の減少によって加圧し、ガスクロマトグラフィへ送り込み炉内ガス成分を測定した。プラズマ浸炭を所定の時間行った後、排気を継続したまま浸炭ガスの導入を停止し、炉を下部へ移動して試料を迅速に冷却した。

処理温度を 1293 ± 10 K、チャンバ圧力を 3.99×10^2 Paとし、浸炭ガスにプロパンを用いた際の処理時間は1.2~9.0 ks、メタンを用いた際は1.8~7.2 ksとした。プラズマ電流は0.01、0.02、0.03 Aの3条件とした。本研究に用いた電源は電流と電圧の独立制御が不可能なため、プラズマ電流を制御し浸炭を行った。

得られた試料の炭素濃度は、表面に付着した煤を、粒度# 800の耐水研磨紙により除去し、アセトンにて脱脂した後に燃焼法で分析した。組織観察は、試料断面を鏡面に研磨した後に3%ナイトルで腐食し、光学顕微鏡により行った。

3、実験結果および考察

3・1 炉内残留ガス

メタンを用いたプラズマ浸炭で、炉内雰囲気ガスをガスクロマトグラフィで分析した際、炉内にはメタンのみが分析された。プロパンを用いた浸炭の炉内雰囲気ガス分析ではプロパン、プロピレン、エタン、エチレン、メタンの存在が確認された。これはプロパンがメタンより分子構造が不安定で、プラズマや温度で、プロパンより低級な炭化水素ガスに分解したためと考えられる。メタン、エチレンと比較し、プロパン、プロピレン、エタンは非常に微量であった。プロパンを浸炭ガスに用いた際のガスクロマトグラフィによる炉内ガス分析例をFig.6-1に示す。ガスクロマトグラフィで、混合ガス中の各成分ガス割合を求めるには、各成分ガス量に対しガスクロマトグラフィが出力するarea値の検量線が必要である。炉内温度298K、圧力 3.99×10^2 Pa、導入炭化水素ガス混合割合0.1~4.0 vol%として検量線を作成した。メタンの検量線をFig.6-2、エチレンの検量線をFig.6-3に示す。

Fig.6-2およびFig.6-3の最小自乗法による一次近似式を以下に示す。ただしエチレンについては0.5vol%以下と0.5vol%以上を別の一次近似式で近似した。

メタン ($0.2 \text{ vol}\% \leq X \leq 4.0 \text{ vol}\%$)

$$X = 0.49 \alpha_a - 0.22 \times 10^{-2} \quad (6-1)$$

エチレン ($0.2 \text{ vol}\% \leq X \leq 0.5 \text{ vol}\%$)

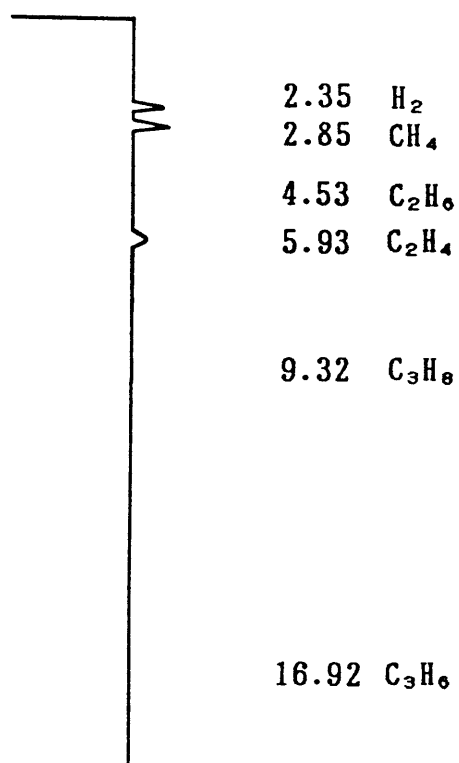
$$X = 0.26 \alpha_a - 0.18 \quad (6-2)$$

エチレン ($0.5 \text{ vol}\% \leq X \leq 4.0 \text{ vol}\%$)

$$X = 0.37 \alpha_a - 0.29 \times 10^{-1} \quad (6-2')$$

X : メタンまたはエチレンの濃度(vol%)

α_a : ガスクロマトグラフのarea値(mv・s)



HITACHI M833 DATA PROCESSOR

DATE TIME

91.10.15 15.36

NO.	RT	HEIGHT	AREA	CONC.A	NAME
1	2.35	728	4548	33.06	H ₂
2	2.85	778	4810	34.97	CH ₄
3	4.53	9	89	0.65	C ₂ H ₆
4	5.93	330	3855	28.02	C ₂ H ₄
5	9.32	10	85	0.62	C ₃ H ₈
6	16.92	9	369	2.67	C ₃ H ₆
TOTAL		1864	13756	99.99	

Fig.6-1 Chart of gas chromatography analysis.

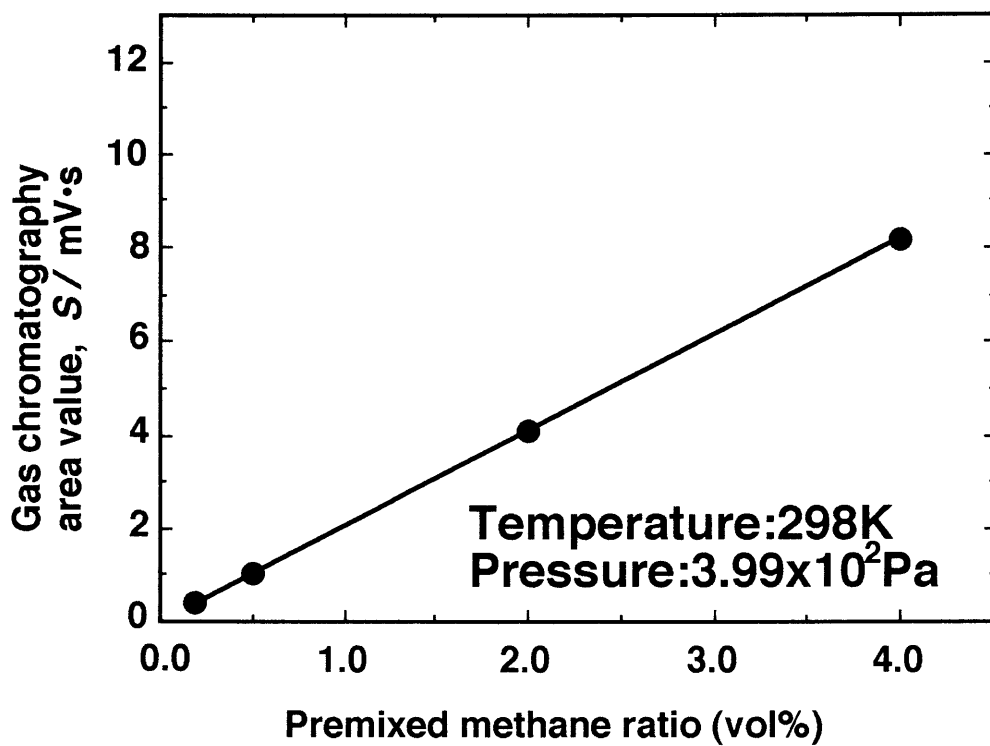


Fig.6-2 Relation between premixed methane ratio and area value.

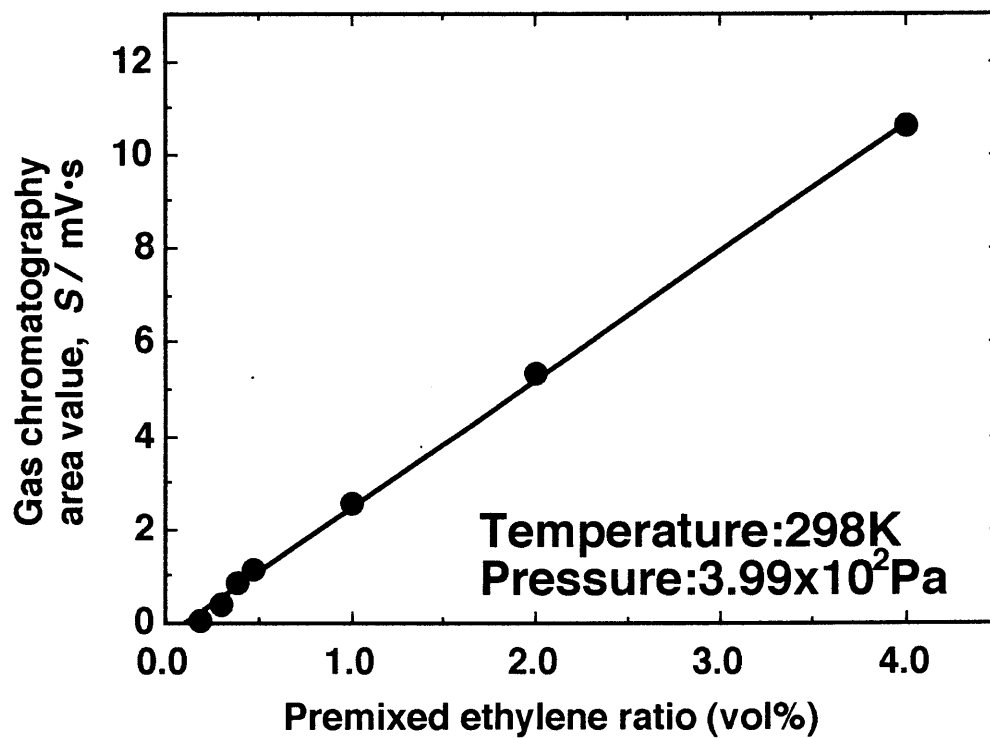


Fig.6-3 Relation between premixed ethylene ratio and area value.

3・2 炉気炭素原子濃度

プラズマや温度により分解されずに残留している炭化水素ガス中に含まれている炭素の濃度を炉気炭素濃度とする。プロパンを浸炭ガスに用い、ガスクロマトグラフによって浸炭時の炉内ガスを分析した際には、プロパン、プロピレン、エタン、エチレン、メタンの存在が確認された。ただしプロパン、プロピレン、エタンは非常に微量であるので、炉内残留ガスをメタンとエチレンのみとし、この2種の残留ガス量により炉気炭素濃度を求めた。メタンを用いた浸炭の場合、メタンは残留メタンガスとなるか、炭素と水素に分解するかのどちらかであるので、残留メタン濃度がそのまま炉気炭素濃度である。しかしプロパンを用いた浸炭の場合、プロパンはメタンまたはエチレンに分解される。したがって残留メタン濃度に、残留エチレン濃度を2倍して加えた値が炉気炭素濃度である。

Fig.6-4に昇温しプラズマを発生させた際の導入プロパン濃度と炉気炭素濃度の関係を示す。プロパンを浸炭ガスに用いた際の昇温とプラズマ発生により分解する炭素割合は、メタンを浸炭ガスに用いた際の約2.5倍であった。

3・3 処理時間と試料炭素濃度の関係

浸炭ガスにメタンおよびプロパンを用いた際における処理時間と試料炭素濃度の関係をFig.6-5に示す。図中黒塗りの印は、表面に煤の発生した試料である。

メタンの導入濃度を22.2vol%、一方、プロパンはメタンに比較して1分子当たりの炭素の数が3倍であるため、導入ガス単位体積当たりの炭素数を同一とするよう、プロパンの導入濃度をメタンの1/3である7.4vol%とした。

両浸炭ガス共に処理時間の増加に伴い、試料炭素濃度が増加する。ただしプロパンの処理時間5.4ks以上では試料炭素濃度が一定値に達している。またプロパンはメタンに比較して、処理時間に対する試料炭素濃度増加が大きい。

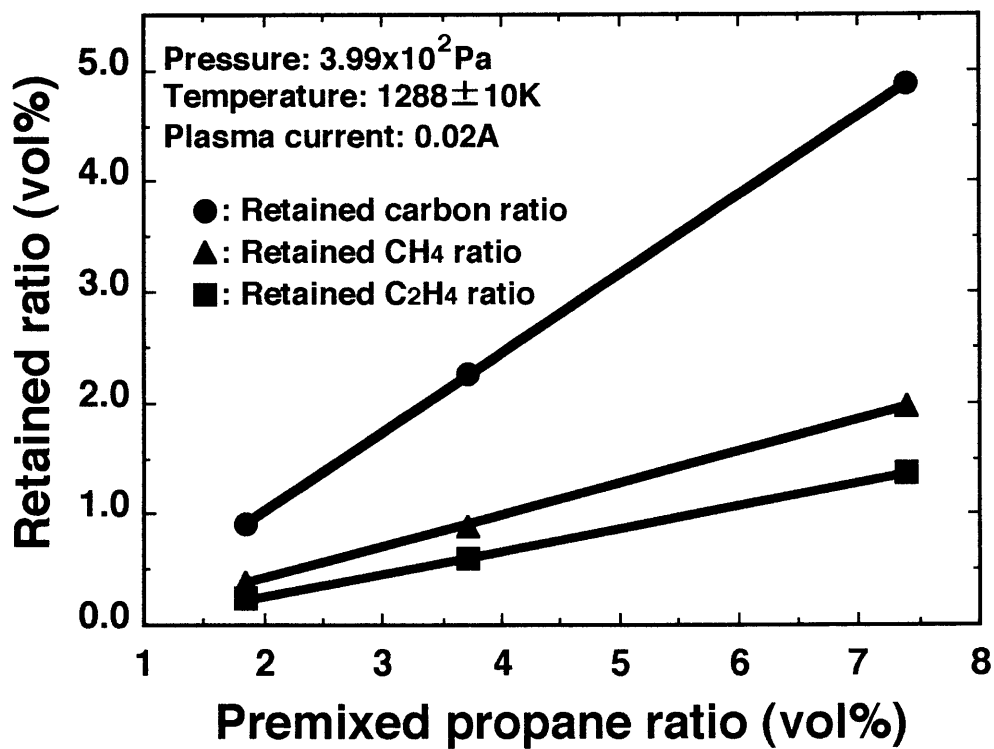


Fig.6-4 Relation between premixed C₃H₈ ratio and retained carbon ratio.

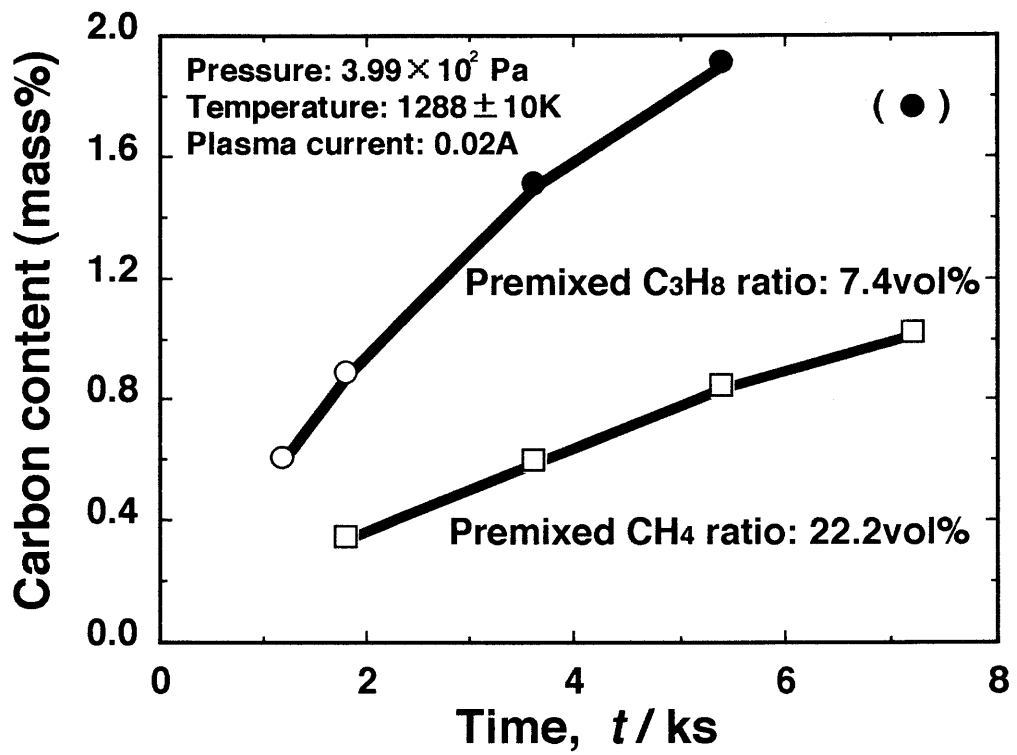


Fig.6-5 Effect of treating time on the carbon content.

試料炭素濃度が一定値に達していない処理時間が1.8ksの処理について比較すると、プロパンを用いた浸炭では試料炭素濃度が0.90mass%であり、メタンを用いた浸炭の試料炭素濃度0.35mass%の2.6倍であった。

プラズマ電流を0.02A、処理時間を1.8ksとした際の浸炭ガスによる試料炭素濃度比較表をTable6-1に示す。プロパンを用いた浸炭における、試料炭素濃度が飽和に達していない際のプラズマ電圧は平均で645Vであり、メタンを用いた浸炭における試料炭素濃度が飽和に達していない際のプラズマ電圧539Vより約100V高い。また、プロパンを用いた浸炭では浸炭ガスに含まれる炭素の77.9%が炭素原子に分解されるのに対して、メタンを用いた浸炭では41.0%分解するのみであった。つまり、プロパンを用いた浸炭ではメタンを用いた浸炭より、単位体積当たりに発生する炭素原子数が多いため、処理時間が同じであってもメタンを用いた浸炭に対しプロパンを用いた浸炭の試料炭素濃度が2.6倍になる。

3・4 導入プロパン濃度と試料炭素濃度の関係

各導入プロパン濃度での処理時間と試料炭素濃度の関係をFig.6-6に示す。導入プロパン濃度は1.85、3.70、7.40mass%とし、プラズマ電流は0.02Aとした。図中黒塗りのマークは試料表面に煤が発生した試料である。各導入プロパン濃度ともに処理時間が増加すると試料炭素濃度が増加し、その後一定値となる。また試料炭素濃度が一定値となるまではほぼ直線的に増加し、導入プロパン濃度が高いほどその増加係数は大きい。試料炭素濃度は一次関数的に増加した後に、全ての導入プロパン濃度において1.75～1.90mass%の間でほぼ一定となった。これはメタンを用いた浸炭の際に一定となる試料炭素濃度と一致しており、試料炭素濃度が一定値となる値は浸炭ガスによらなかった。プロパンを浸炭ガスに用いた浸炭では試料炭素濃度1.1mass%以上で煤が発生した。試料炭素濃度が増加すると

Table 6-1 Effect of premixed propane or methane ratio on the carbon content.

Premixed gas ratio (vol%)	Propane:7.4	Methane:22.2
Carbon content (mass%)	0.09	0.35
Prasma voltage (V)	645	539
Dissociated gas ratio (vol%)	77.9	41.0
Treating temperaature (K)	1288±10	

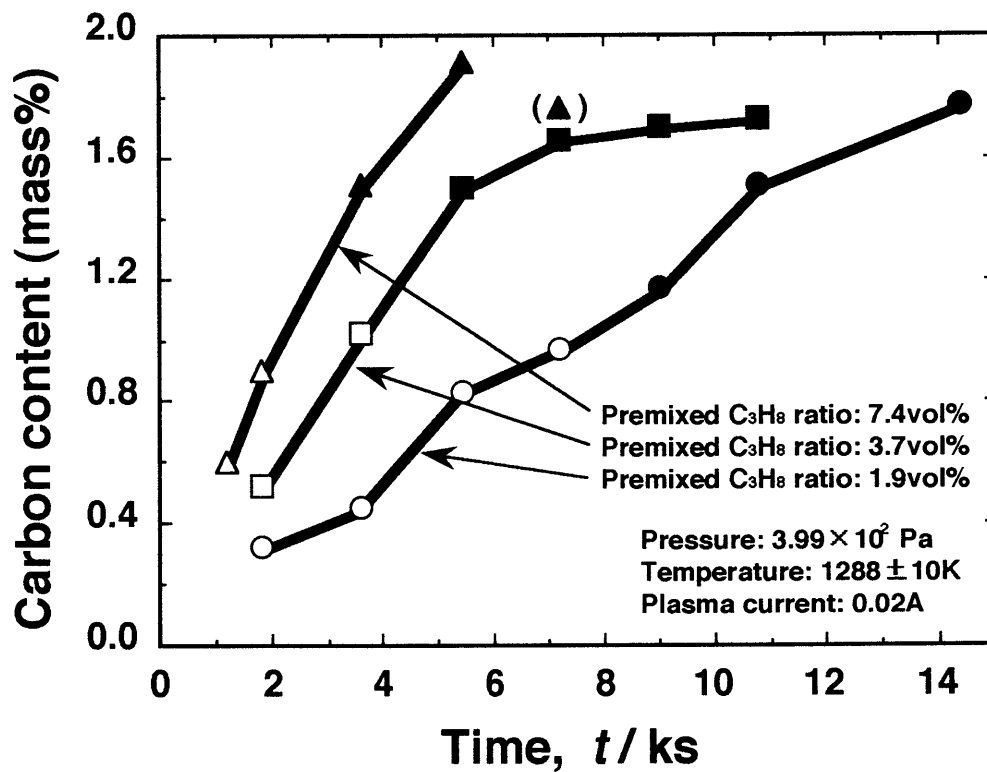


Fig.6-6 Effect of retained propane and treating time on the carbon content.

煤の発生量は増加した。試料炭素濃度が1.9mass%に近いものには多量の煤が発生した。試料炭素濃度の増加率はスーティングの発生に影響されなかった。

煤が堆積すると試料からの電子放出が増加して⁽⁵²⁾ プラズマ電流が増加し、試料表面への炭素供給が増加し、過剰の炭素が煤となって堆積する。また、一旦煤が発生すると、試料中への炭素の供給が妨げられ、雰囲気より供給される炭素は試料表面に堆積する。

3・5 プラズマ電流と試料炭素濃度の関係

導入プロパン濃度を7.4mass%とし、プラズマ電流を変化させた際の処理時間と試料炭素濃度の関係をFig.6-7に示す。図中黒塗りのマークは表面に煤の発生した試料である。Fig.6-7中の一点鎖線は、プラズマ電流を0.03Aとして浸炭を行った際の各処理時間に対する試料炭素濃度である。同様に実線は0.02A、破線は0.01Aである。各プラズマ電流ともに処理時間の増加に伴い、試料炭素濃度が増加し、その後飽和している。プロパンを浸炭ガスに用いた浸炭では試料炭素濃度1.75～1.90mass%で飽和した。

3・6 プラズマ電圧と試料炭素濃度の関係

プラズマ電流および処理時間を一定に制御した処理においても、試料炭素濃度が異なる場合がある。これはプラズマ電圧の差異による影響であると考えられる。そこでプラズマ電圧の違いが試料炭素濃度に及ぼす影響について調査した。

処理時間1.8ks、導入プロパン濃度7.4vol%、プラズマ電流0.02Aおよび0.03Aとした際の各プラズマ電圧と試料炭素濃度の関係をFig.6-8に示す。試料炭素濃度は、プラズマ電圧が増加すると、一次関数的に増加している。したがってプラズマ電圧もまた試料炭素濃度に影響を及ぼす因子であると考えられる。以下に最

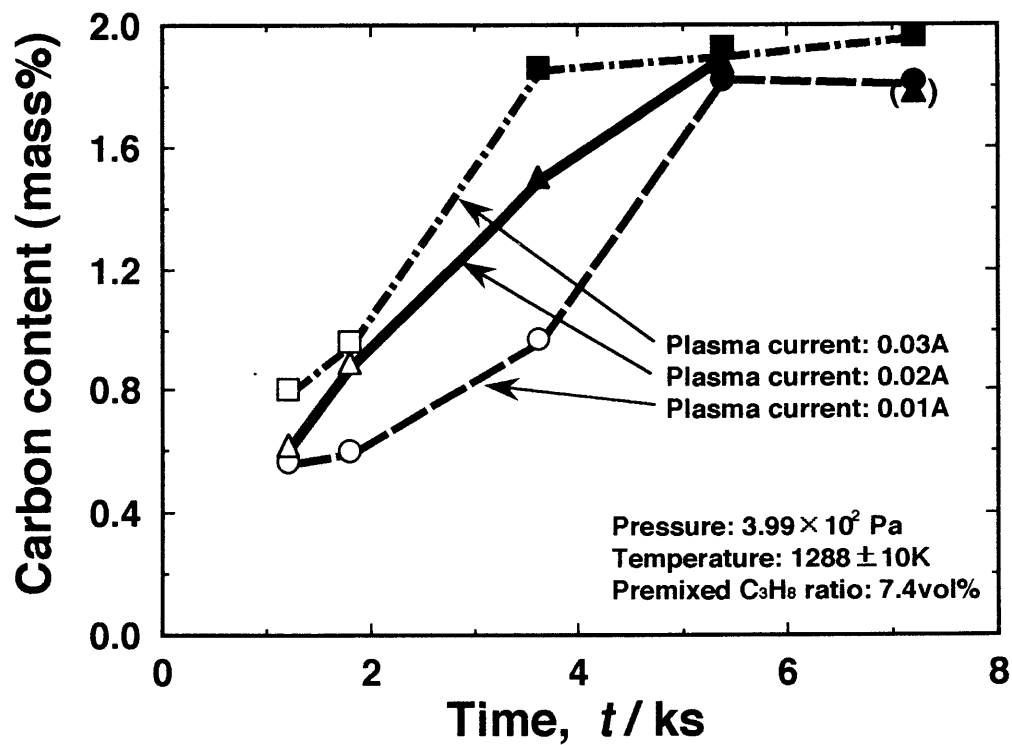


Fig.6-7 Effects of plasma current and treating time on the carbon content.

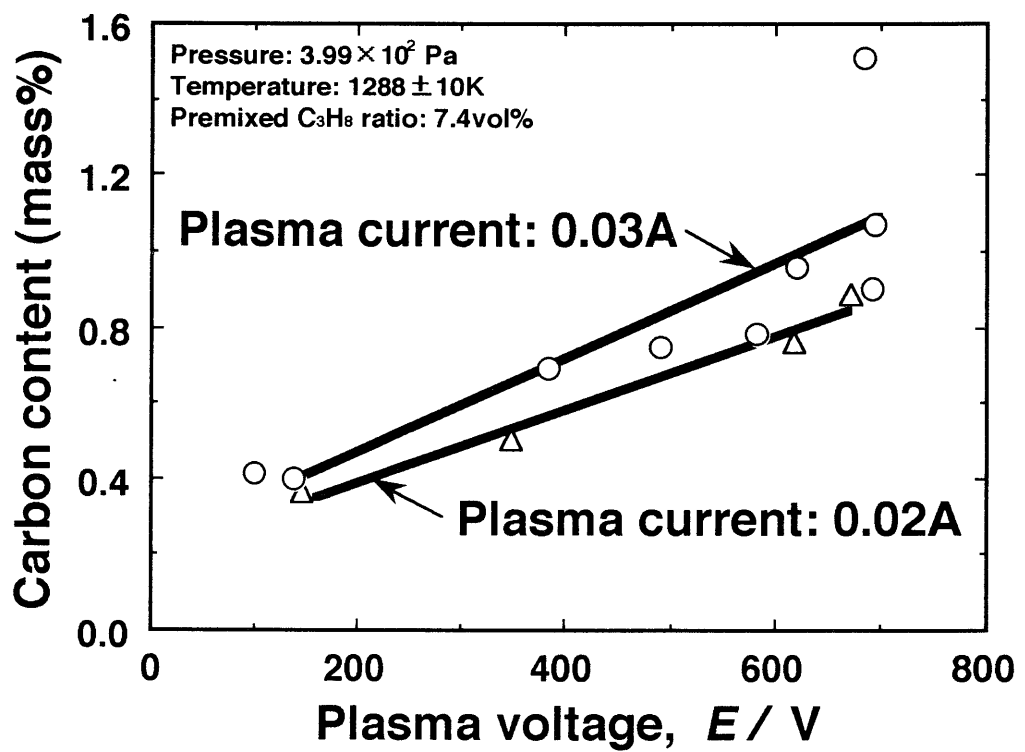


Fig.6-8 Relationship between plasma voltage and carbon content.

最小自乗法により計算したプラズマ電圧と試料炭素濃度の一次近似式を示す。

$$\text{プラズマ電流が0.02Aの場合 } C(E) = 1.00 \times 10^{-3} E + 0.19 \quad (6-3)$$

$$\text{プラズマ電流が0.03Aの場合 } C(E) = 1.24 \times 10^{-3} E + 0.22 \quad (6-4)$$

$C(E)$: 試料炭素濃度(mass%)

E : プラズマ電圧(V)

3・7 プラズマ電圧による試料炭素濃度の補正

Fig.6-7に示す試料の中で、試料炭素濃度が一定値に達していない試料について各プラズマ電流別に最小自乗法により一次近似し、その結果をFig.6-9に示す。また以下に各プラズマ電流における処理時間と試料炭素濃度の最小自乗法による一次近似式を示す。

$$\text{プラズマ電流が0.01Aの場合 } C(t) = 0.29 t + 0.14 \quad (6-5)$$

$$\text{プラズマ電流が0.02Aの場合 } C(t) = 0.38 t + 0.14 \quad (6-6)$$

$$\text{プラズマ電流が0.03Aの場合 } C(t) = 0.47 t + 0.14 \quad (6-7)$$

$C(t)$: 試料炭素濃度(mass%)

t : 処理時間(ks)

各プラズマ電流について一定試料炭素濃度に達していない処理の平均プラズマ電圧を標準プラズマ電圧（以下これを標準プラズマ電圧と呼ぶ）とする。プラズマ電流が0.02Aの際の標準プラズマ電圧は645Vである。またプラズマ電流が0.03Aの際の標準プラズマ電圧は640Vである。式(6-3),(6-4)より、標準プラズマ電圧での試料炭素濃度を求めると、プラズマ電流が0.02Aでは0.84mass%、プラズマ電流が0.03Aでは1.01mass%となる。これらプラズマ電圧により補正を行った試料炭素濃度を黒塗りの印で示す。両プラズマ電流共に処理時間に対する試料炭素濃度の一次近似直線にはほぼ一致している。

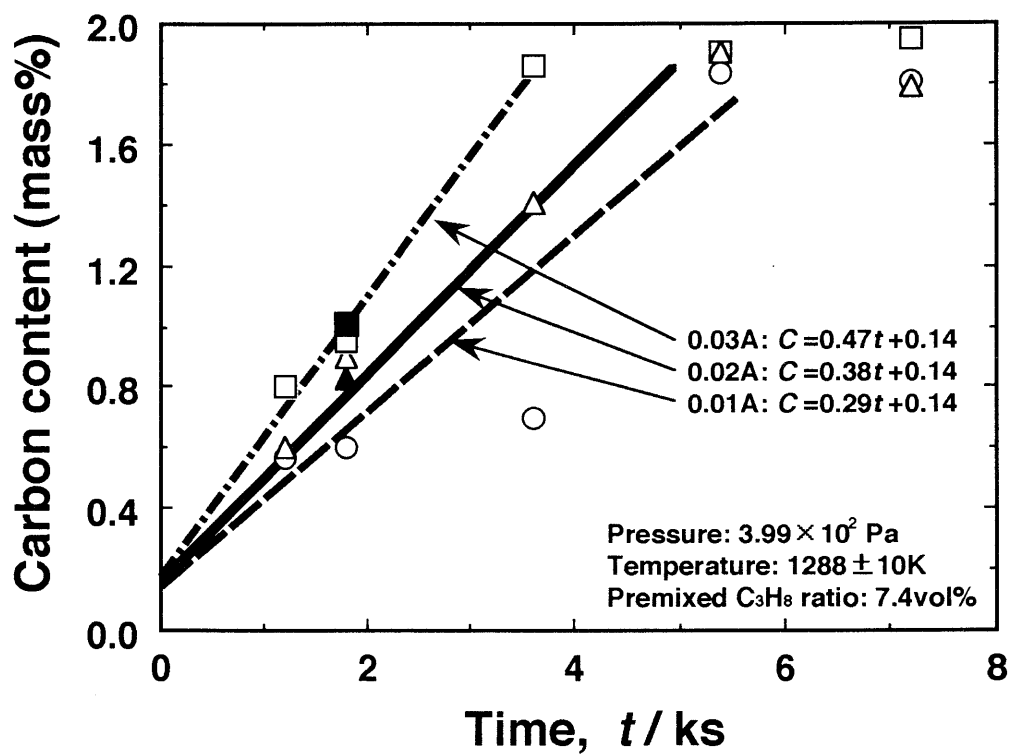


Fig.6-9 Effect of plasma current and treating time on the carbon content and approximate line obtained by the least squares method.

導入プロパン濃度が一定の処理において、プラズマ電流、プラズマ電圧および処理時間が試料炭素濃度に影響を及ぼす因子であると考えられる。プラズマ電流、プラズマ電圧はプラズマ発生用電源の能力および被処理材（陰極）とガス導入管（陽極）の位置関係により制限を受ける。本研究で用いた電源は電流と電圧の独立制御は不可能であるため電流を一定に制御して処理を行い、電圧を0.6ks毎に測定した。また被処理材とガス導入管の位置関係は一定となるよう配置した。

プラズマ電流が同一の場合、プラズマ電圧による試料炭素濃度の変化係数は処理時間に依存しないと考えられる。したがって式(6-3),(6-4)のプラズマ電圧の係数は処理時間に関係なく一定である。

プラズマ電流0.02Aについて、式(6-6)に処理時間を代入して得られた試料炭素濃度は、プラズマ電圧を考慮していないため補正が必要である。処理の際の平均プラズマ電圧と標準プラズマ電圧の差に、プラズマ電流が一定ならば処理時間に影響されない式(6-3)の係数をかけた値により補正できる。よってプラズマ電流0.02Aの際の試料炭素濃度は式(6-3)と式(6-6)より求められ、プラズマ電流0.03Aの際の試料炭素濃度は式(6-2)と式(6-5)より求められる。

プラズマ電流0.02Aと0.03Aにおける処理時間およびプラズマ電圧に対する試料炭素濃度の関係式を示す。

プラズマ電流が0.02Aの場合

$$C(E, t) = 0.38 t + 1.00 \times 10^{-3} (E - 645) + 0.14 \quad (6-8)$$

プラズマ電流0.03A:

$$C(E, t) = 0.47 t + 1.24 \times 10^{-3} (E - 640) + 0.14 \quad (6-9)$$

$C(E, t)$: 試料炭素濃度(mass%)

t : 処理時間(ks)

E : プラズマ電圧(V)

式(6-8)、(6-9)に処理時間およびプラズマ電圧を代入して計算により求めた試料炭素濃度と、実験により得られた試料炭素濃度をTable6-2に示す。プラズマ電流が0.02Aの際には計算値と実験値がほぼ一致した。しかしプラズマ電流が0.03Aの際には計算値と実験値が多少異なるものがある。これはプラズマ電流が0.03Aの際にはアークが発生しやすく、安定なプラズマ電流を得られない場合があり、その際の試料炭素濃度が計算値と異なったためと思われる。

3・8 試料炭素濃度の推定

導入プロパン濃度が一定の場合に、試料炭素濃度に影響を及ぼす因子はプラズマ電流、プラズマ電圧および処理時間であった。本研究におけるプラズマ電流は0.01, 0.02, 0.03Aの3条件である。式(6-5)~(6-7)の各電流値における処理時間の係数には次のような関係がある。プラズマ電流0.01Aの処理時間の係数を基準として、プラズマ電流が0.01A増加する毎に、処理時間の係数が0.09ずつ増加する。また式(6-3),(6-4)のプラズマ電圧の係数は処理時間に影響されない。したがって標準プラズマ電圧がわかれば、その試料炭素濃度をプラズマ電圧により補正することができる。これらの関係より求められた処理条件に対する試料炭素濃度の計算式を式(6-10)に示す。この式を用いる事により、プラズマ電流が0.01A~0.03Aの範囲における、プロパンを用いたプラズマ浸炭の試料炭素濃度の予測および制御が可能となる。ただし試料炭素濃度が一定値に到達しない範囲に限る。

$$C(E, t, I_p) = \{ \alpha_p + d_p (I_p - 0.01) / 0.01 \} t + \beta_p (E - E_s) + \gamma \quad (6-10)$$

$C(E, t, I_p)$: 試料炭素濃度(mass%)

α_p : プラズマ電流が0.01Aでの処理時間に対する炭素濃度増加係数

d_p : プラズマ電流が0.01A増加した際の時間に対する係数の増加量

Table 6-2 Relation between the carbon content calculated from the equation (6-8),(6-9) and experimental value.

Plasma current (A)	Treating time (ks)	Measured plasma voltage (V)	The carbon content (mass%)	
			Claculated value	Experimental value
0.02	1.2	626	0.60	0.61
	1.8	671	0.88	0.90
	3.6	639	1.55	1.51
0.03	1.2	667	0.75	0.80
	1.8	620	1.03	0.95
	3.6	633	1.84	1.86

- I_p : プラズマ電流
 t : 処理時間
 β_p : プラズマ電圧による試料炭素濃度の変化係数
 E : 平均プラズマ電圧
 E_s : プラズマ電流値に対する標準プラズマ電圧
 γ : 供試材の炭素濃度

3・9 プラズマ電力による試料炭素濃度制御の検討

S.H.VerboffのUnited States Patent 4853046⁽⁵⁷⁾ではプラズマ浸炭におけるプラズマ電力密度による試料炭素濃度の制御が可能であるとされている。そこでプロパンを用いたプラズマ浸炭およびメタンを用いたプラズマ浸炭の結果⁽⁵⁸⁾をプラズマ電力により整理し、プラズマ電力による試料炭素濃度制御を検討した。

メタンを用いた場合のプラズマ電流0.02～0.04A、処理時間5.4ksについてプラズマ電力と試料炭素濃度の関係をFig.6-10に示す。プラズマ電力による試料炭素濃度制御が可能であるならば、プラズマ電流および電圧が異なってもプラズマ電力が同じであれば、試料炭素濃度は同じになるはずである。今回のデータの中でプラズマ電力が最も近かったプラズマ電流が0.02A、プラズマ電圧が598Vの処理とプラズマ電流が0.03A、プラズマ電圧が459Vの処理を比較し、Table6-3に示す。Table6-3よりプラズマ電力が同じでもプラズマ電流、プラズマ電圧が異なれば試料炭素濃度が異なっている。よってFig.6-10においてプラズマ電力と試料炭素濃度に相関性はない。

Fig.6-10における各プラズマ電流について試料炭素濃度はプラズマ電力の一次関数で表せる。これはプラズマ電圧と試料炭素濃度の関係と同一である。

プラズマ電圧を一定とした場合も、試料炭素濃度はプラズマ電力の一次関数で

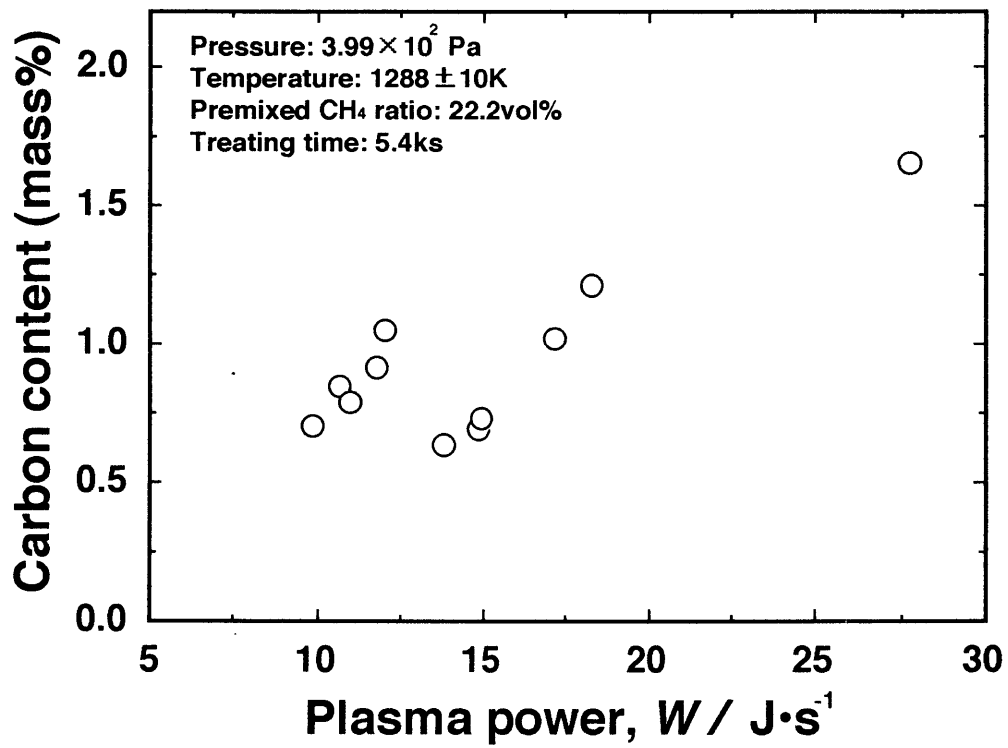


Fig.6-10 Relationship between plasma power and carbon content .

Table 6-3 Relation between the treating conditions and carbon content.

Treating time (ks)	5.4	
Plasma current (A)	0.02	0.03
Plasma voltage (V)	598	459
Plasma power (J/S)	12.0	13.8
Carbon content (mass%)	10.4	0.62

表される。浸炭ガスにメタンを用いた場合のプラズマ電流またはプラズマ電圧を一定にした際のプラズマ電力と試料炭素濃度の関係をFig.6-11に示す。

同様に、プロパンによるプラズマ浸炭でも、プラズマ電流、プラズマ電圧が異なると、プラズマ電力が同じでも試料炭素濃度が異なった。浸炭ガスにプロパンを用いた場合のプラズマ電流またはプラズマ電圧を一定にした場合のプラズマ電力と試料炭素濃度の関係をFig.6-12に示す。

これらの結果よりプラズマ電力のみによる試料炭素濃度制御は不可能であるが、プラズマ電流またはプラズマ電圧のどちらか一方を一定にすると、試料炭素濃度を制御する事は可能である。

3・10 スーティング発生の予測およびその防止法

陰極である試料に入射した陽イオンの内、一部は試料に捕獲され、また試料に捕獲されなかったものはプラズマ中へ反射される。捕獲されたイオンが試料より電子を受け取ることにより、プラズマ発生回路中に電流が流れる。よって捕獲されるイオン数が多いほど、プラズマ電流が大きい。単位時間に試料表面に入射したイオン数と試料に捕獲されたイオン数の割合が、捕獲確率と定義される。また加速された粒子が固体表面を衝撃すると、運動量の交換によって固体を構成する原子が放出される。この現象をスパッタリングと呼び、固体表面に外部から入射する粒子数に対する固体表面よりスパッタリングされる粒子数を、スパッタリング率と呼ぶ。このスパッタリング率は原子番号に依存し、またスパッタリング率が大きいほど捕獲確率が小さい。炭素と鉄のスパッタリング率を比較すると鉄のスパッタリング率が炭素のスパッタリング率より大きい⁵⁹⁾。つまり試料表面が炭素の方が鉄より捕獲確率が高く、プラズマ電流は多く流れる。また、試料表面に煤が発生すると、上記の理由によりプラズマ状態にも変化が起こり、プラズマ

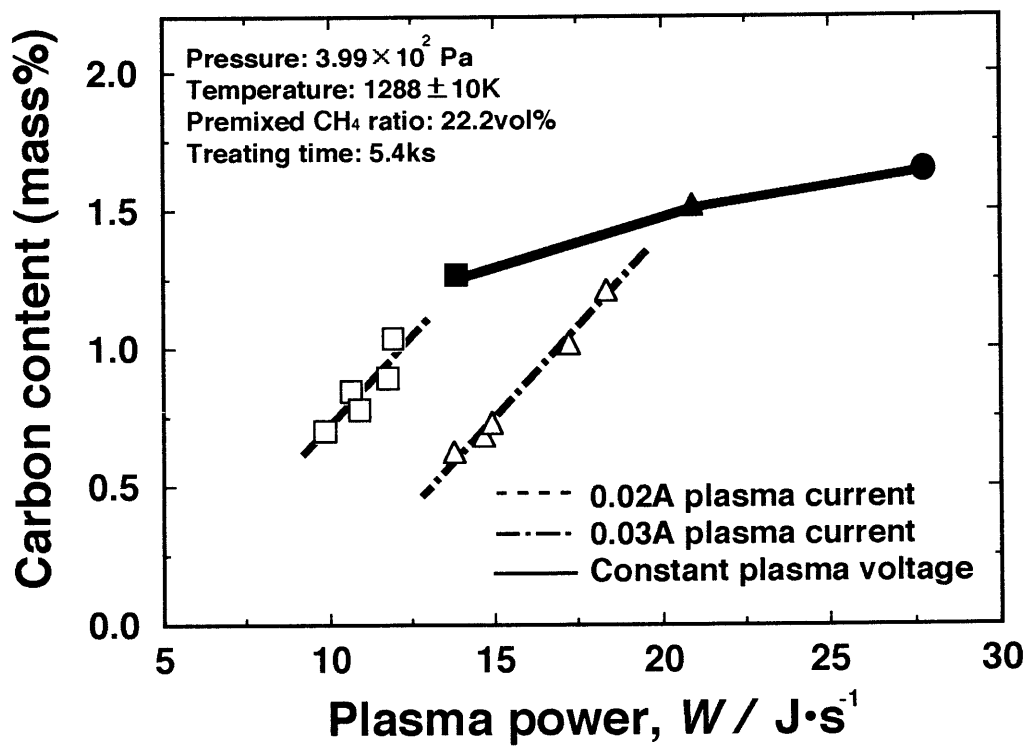


Fig.6-11 Relation between plasma power and carbon content .

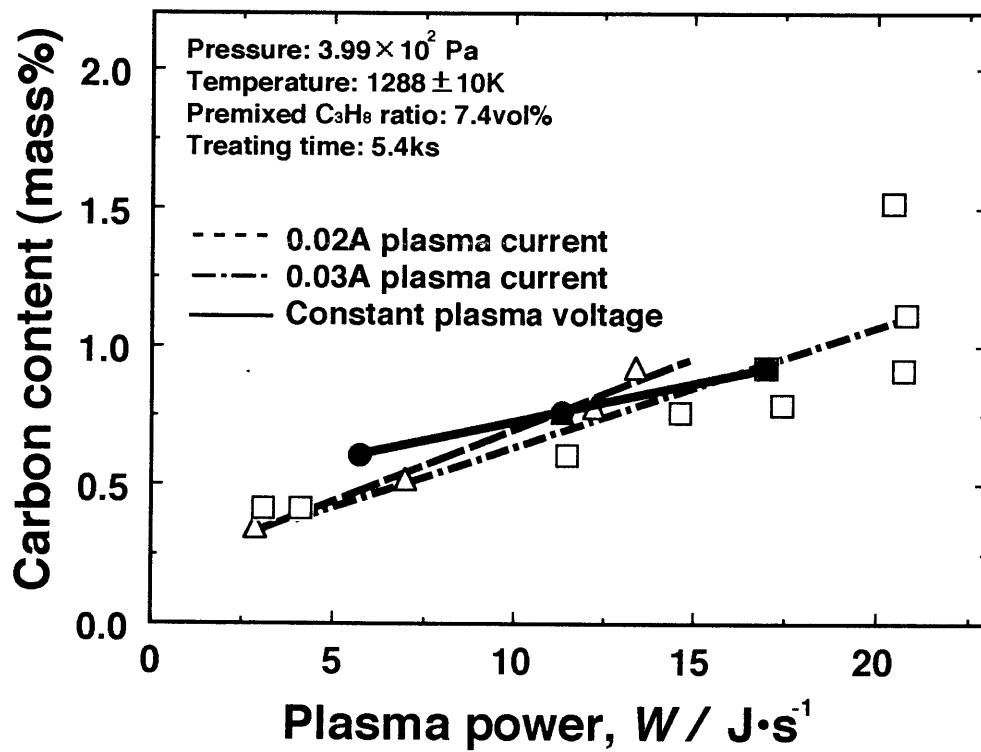


Fig.6-12 Relation between plasma power and carbon content.

中でのガスの分解も影響をうける。よってプラズマ中のガス成分が変化しプラズマ電流が増加する。

また、煤が堆積すると試料表面は炭素の膜に覆われる。鉄表面より炭素の方が熱電子放出が多く⁽⁵²⁾、そのために電流密度が増加しプラズマ電流が増加する。

以上の理由により処理中に試料表面に煤が発生するとプラズマ電流が増加する。プラズマ電流を設定値に調整するために、プラズマ電圧を煤発生にともなって低下させた。よって煤が発生するとプラズマ電圧を低下させることになる。

プラズマ電圧を一定として処理を行い、プラズマ電流の増加を検出すれば、煤の発生を察知することが可能である。よって、プラズマ電流が増加を開始した際には、雰囲気ガス中の炭素濃度、つまり導入炭化水素ガス濃度を低下させ、煤発生を防止することが可能である。

4、結言

短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる、厚さが0.25mmの低炭素鋼箔を供試材に用い、導入プロパン濃度を1.85~7.40vol%、処理温度を1293±11Kとしてプラズマ浸炭を行い、プラズマ電流、プラズマ電圧が試料炭素濃度に与える影響を調査し、以下の結果を得た。

(1) 単位体積あたりに含まれる炭素数を同一とし、処理を行うと、プロパンを用いた浸炭ではメタンを用いた浸炭の2.6倍の試料炭素濃度が得られた。これは浸炭ガス中に含まれる炭素が炭素原子に分解された割合と、プラズマ電圧の違いによる。

(2) 0.01~0.03Aのプラズマ電流において、プラズマ電流が大きく、処理時間

が長いほど試料炭素濃度が増加した。

(3) 長時間処理を行うと、全てのプロパン濃度において1.75～1.90mass%の間で試料炭素濃度はほぼ一定となった。これはメタンを用いた浸炭の際に一定となる試料炭素濃度と一致しており、試料炭素濃度が一定値となる値は浸炭ガスによらなかった。

(4) 浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、プラズマ電圧の増加に伴い試料炭素濃度が一次関数的に増加した。

(5) 各プラズマ電流における処理時間に対する試料炭素濃度増加係数は、プラズマ電流の一次関数として表される。

(6) 各プラズマ電流における標準プラズマ電圧と処理時の平均プラズマ電圧の差を用いて補正した試料炭素濃度は、各プラズマ電流における処理時間に対する試料炭素濃度の一次近似直線と一致した。

(7) 浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、処理時間および平均プラズマ電圧に対する試料炭素濃度の関係式が得られた。

(8) 各プラズマ電流での処理時間に対する試料炭素濃度の変化係数、およびプラズマ電圧に対する試料炭素濃度の変化係数を求めることにより、処理条件に対する試料炭素濃度の予測式が決定できる。

第7章 ガス浸炭窒化でのアンモニア増加処理による窒素侵入の高効率化

1、緒言

鋼のガス浸炭窒化処理における固溶窒素量は、処理層の焼入性および焼戻し軟化抵抗の向上に効果があり、機械的性質の改善が期待できるが、固溶量が過大になると表面近傍にボイドが発生し逆に機械的性質、摺動特性等が低下する^{(2) - (6)}。このボイドは高アンモニア雰囲気で処理した場合、窒素量が急増すると同時にごく短時間で生長し、その後固溶窒素量はボイド生成に伴って減少する⁽⁶⁾。供試材に低炭素鋼を用い、処理温度を1123Kとして高アンモニア雰囲気で浸炭窒化を行うと、1.8ksで表面層の固溶窒素量は0.7~0.8mass%^{(7) (8)}となるもののボイドが発生し、直ちに窒素量は減少し始める。したがって実用的な肌焼き深さを得るには、低アンモニア雰囲気とし、所要の窒素拡散層が得られる保持時間の浸炭窒化を行う必要がある。その際の固溶窒素量は0.4mass%以下、例えば0.2~0.4mass%を狙って処理を行うことになる^{(7) (51)}。以上のように、ボイドを生成させず高濃度の表面窒素量をもつ肌焼き層を得ることはできなかった。したがって高窒素濃度肌焼き層の特性は、未だ知られていない。

そこで厚い高窒素濃度肌焼き層を得る浸炭窒化プロセスを実現するため、低アンモニア雰囲気と高アンモニア雰囲気双方の利点を持たせた処理、すなわち炉内アンモニア濃度を処理中に徐々に増加させる方法を考え、その有効性を検討した。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

供試材には化学組成を第2章のTable2-1に示した純鉄箔および肌焼き用アルミキルド低炭素鋼（低炭素鋼）箔を用い、残留アンモニア量を処理中に増加させた（以下これをアンモニア増加法と呼ぶ）際の鋼中空素量の変化について調査した。

2・2 実験装置および実験方法

ガス浸炭窒化は第2章のFig.2-1と同じ装置で行った。処理温度は1123Kとした。浸炭窒化雰囲気にはプロパン分解吸熱型炉気をキャリアガスとして用い、これにプロパンまたは空気を添加して所定の鋼中炭素量が得られるようにした。その際の鋼中侵入炭素量制御は露点で行った。

添加されたアンモニアは加熱によりその一部が炉内で分解し、鋼中に侵入する窒素量は、添加アンモニア量ではなく炉内に残留するアンモニア量に影響を受ける。添加アンモニア量を増加させると、それに応じて残留アンモニア量も増加する。本研究では添加アンモニア量を1.8ks毎に $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 増加させ、その際の残留アンモニアの増加する速度（以下これを残留アンモニア増加速度と呼ぶ）を測定し、これにより鋼中空素量の管理を行った。添加アンモニア量を処理中に増加させた際の残留アンモニア量変化の代表的な例をFig.7-1に示す。この例では、残留アンモニア増加速度が $6.11 \times 10^{-5} \text{ vol\%/s}$ となる。

また、比較実験として一定残留アンモニア量の処理も行った。

残留アンモニアの増加が固溶窒素量に与える影響を調べる実験では、浸炭窒化時間を1.26～43.2ksとし、浸炭窒化後直ちに室温の水中に焼入れた。得られた箔試料の炭素量は燃焼法、窒素量は熱分解法で分析し、ボイドの有無は光学顕微鏡で確認した。

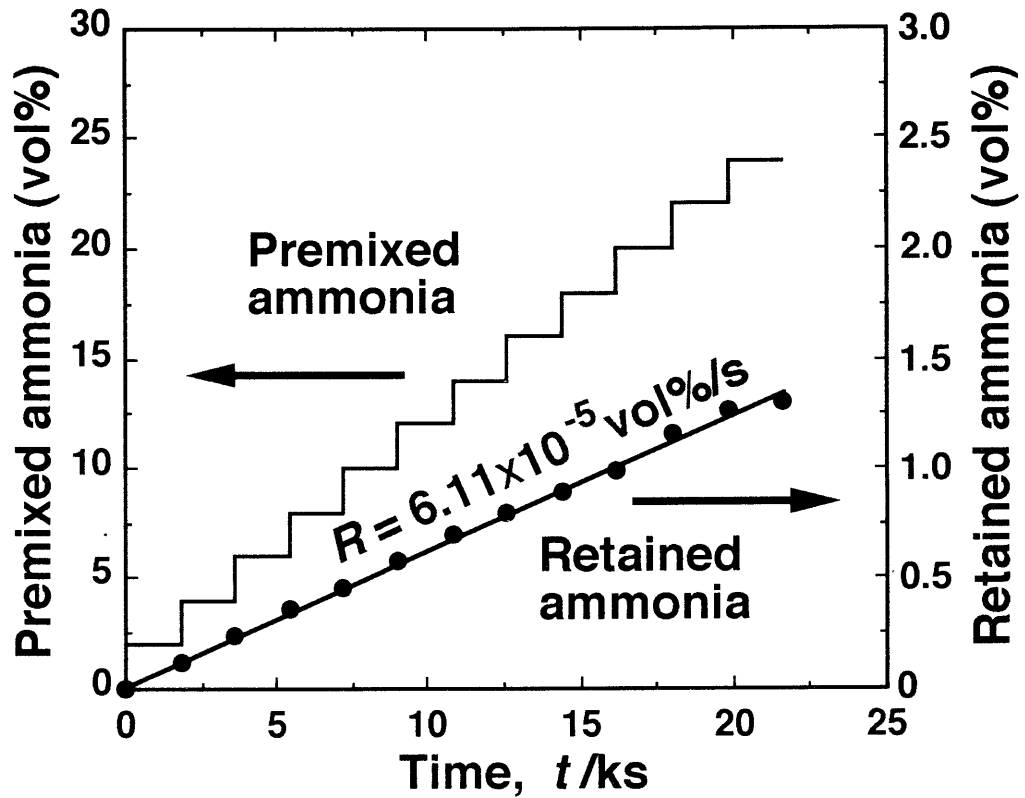


Fig.7-1 Effects of treating time and premixed ammonia on the retained ammonia [retained ammonia rising rate (R): 6.11×10^{-5} vol%/s].

3、実験結果および考察

3・1 鋼箔中空素量と処理時間の関係

残留アンモニア増加速度(R_p)を $1.67 \times 10^{-5} \sim 3.61 \times 10^{-4} \text{ vol\%/s}$ の間で7水準変化させた際の純鉄箔中空素量と処理時間の関係をFig.7-2に示す。ボイド発生時期を窒素濃度曲線上に中抜き矢印で示す。 R_p が大きいほど窒素量は短時間でより高い値を示し、最高窒素量に到達した後の減少速度は、最高窒素量が低いほど小さい。アンモニア増加法でも残留アンモニア濃度を一定に保ちガス浸炭窒化した(アンモニア一定法)際と同様に、窒素量が増加・減少⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾する。

残留アンモニア増加速度(R_l)を $1.67 \times 10^{-5} \sim 3.61 \times 10^{-4} \text{ vol\%/s}$ の間で7水準変化させた際の低炭素鋼箔中空素量と処理時間の関係をFig.7-3に示す。ボイド発生時期を窒素濃度曲線上に中抜き矢印で示す。 R_l が大きいほど最高窒素量は高く、短時間で最高となった。最高窒素量に到達後の減少速度は、最高窒素量が低いほど小さい。またアンモニア一定法と同様に窒素量は増加・減少する。

3・2 ボイド発生限界

R_p および R_l を $1.67 \times 10^{-5} \sim 3.61 \times 10^{-4} \text{ vol\%/s}$ で13水準変化させた際のボイド発生時間とボイド発生臨界窒素量の関係をFig.7-4に、ボイド発生臨界窒素量とその臨界窒素量を与える R_p および R_l の関係をFig.7-5に示す。

Fig.7-4のデータを最小自乗法により対数関数に近似すると以下のようなになる。

$$\text{純鉄} \quad C_{N_p} = 1.46 - 0.16 \log t \quad (7-1)$$

$$\text{低炭素鋼} \quad C_{N_l} = 1.49 - 0.16 \log t \quad (7-2)$$

C_{N_p} : 供試材に純鉄箔を用いた際のボイド発生臨界窒素量(mass%)

C_{N_l} : 供試材に低炭素鋼を用いた際のボイド発生臨界窒素量(mass%)

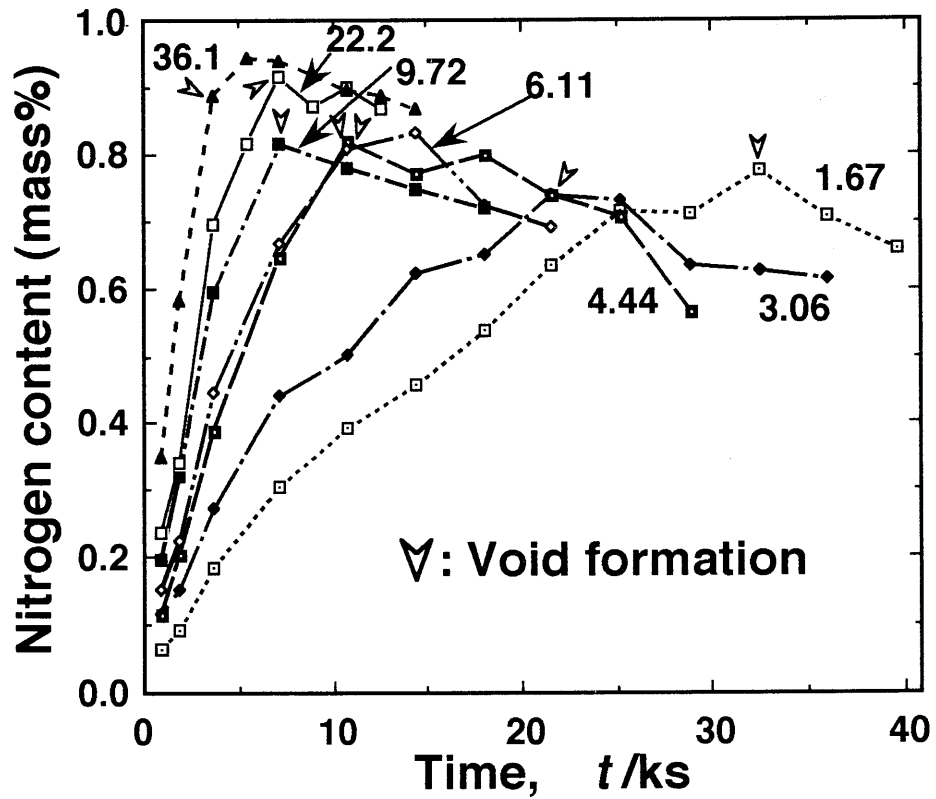


Fig.7-2 Effects of retained ammonia rising rate and treating time on the nitrogen content in pure iron foil. The value nearby each curve represents the retained ammonia rising rate ($\times 10^{-5} \text{ vol\%/s}$).

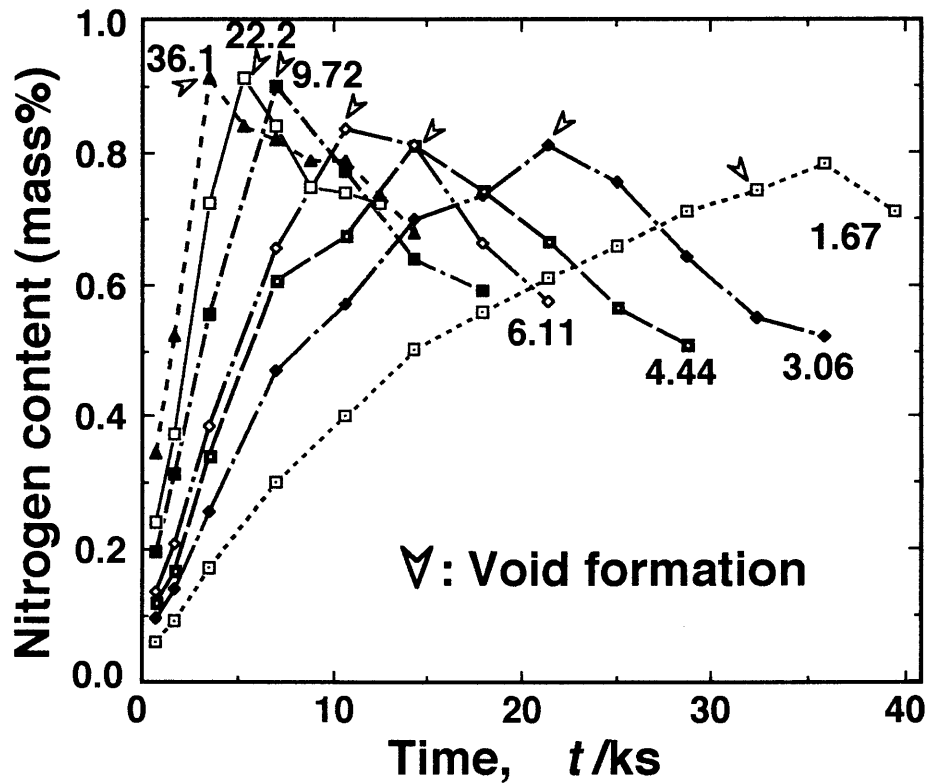


Fig.7-3 Effects of retained ammonia rising rate and treating time on the nitrogen content in low carbon steel foil. The value nearby each curve represents the retained ammonia rising rate ($\times 10^{-5} \text{ vol\%/s}$).

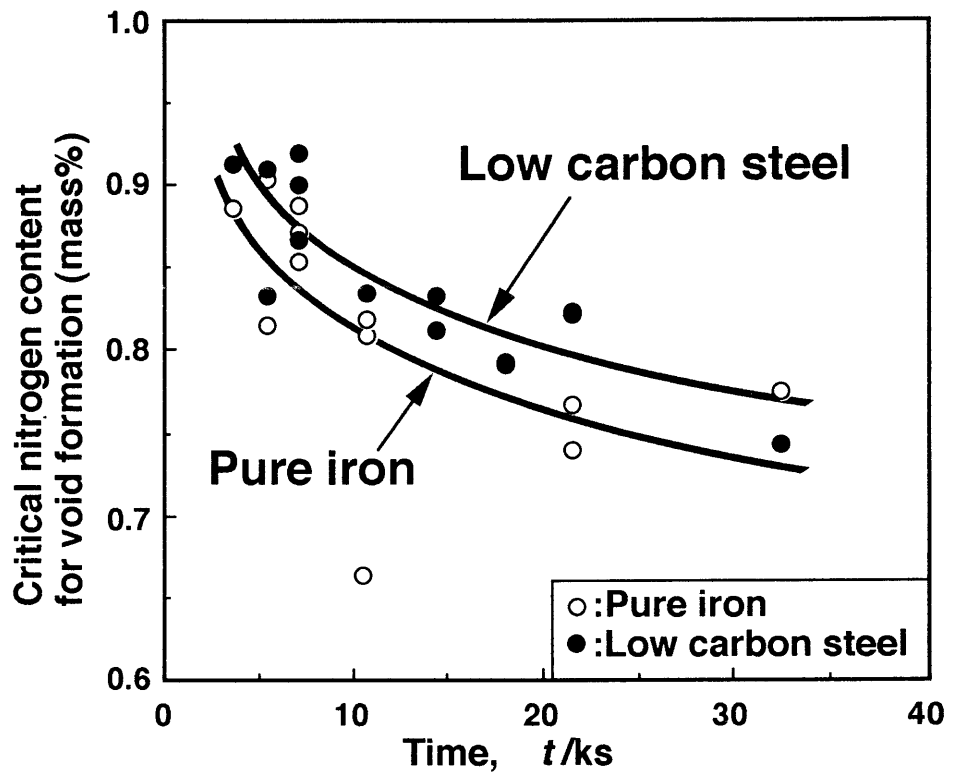


Fig.7-4 Relation between treating time and the critical nitrogen content for void formation.

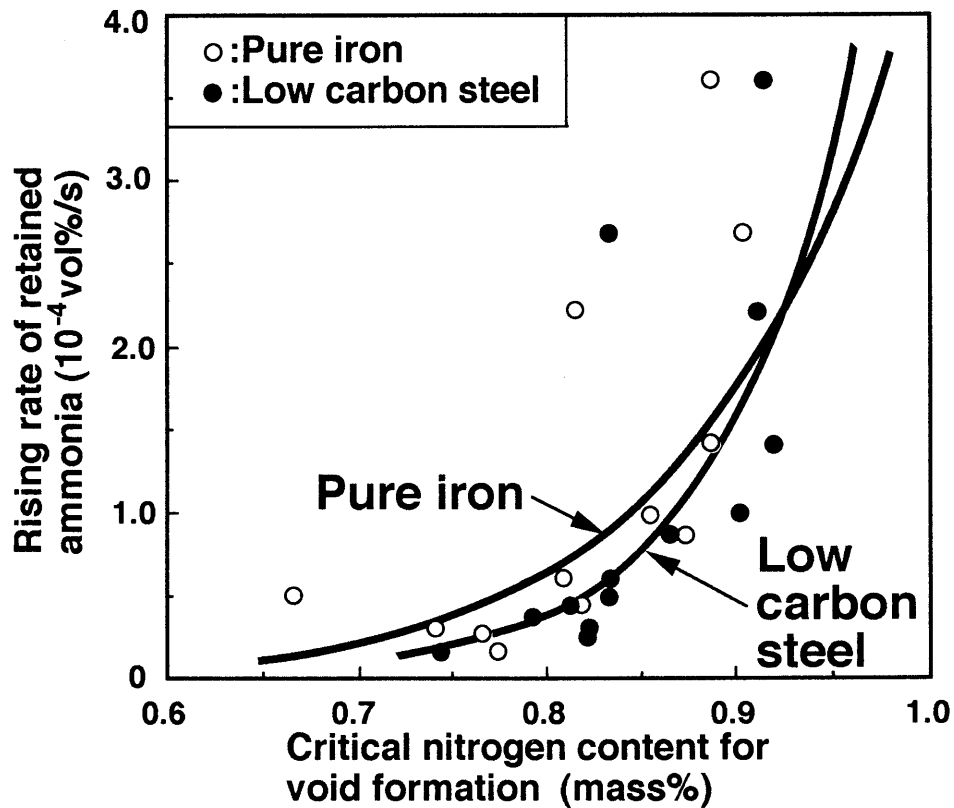


Fig.7-5 Relation between critical nitrogen content and minimum rising rate of retained ammonia for void formation.

t : 処理時間(s)

Fig.7-4中の各実線は上記の式(7-1)、(7-2)に対応する。

Fig.7-5のデータを指数関数により近似すると以下のようなになる。

$$\text{純鉄} \quad R_p' = 2.22 \times 10^{-8} \times \exp(9.95C_{N_p}) \quad (7-3)$$

$$\text{低炭素鋼} \quad R_l' = 3.78 \times 10^{-10} \times \exp(14.4C_{N_l}) \quad (7-4)$$

R_p' : 供試材に純鉄を用いた際のボイド発生臨界N量を与える残留アンモニア増加速度 (vol%/s)

R_l' : 供試材に低炭素鋼を用いた際のボイド発生臨界N量を与える残留アンモニア増加速度 (vol%/s)

Fig.7-5中の各実線は上記の式(7-3)、(7-4)に対応する。

ガス浸炭窒化時間を決定すると、純鉄においては式(7-1)より、低炭素鋼においては式(7-2)よりボイド発生臨界窒素量が推定できる。またその臨界窒素量を得るための最小残留アンモニア増加速度が、純鉄においては式(7-3)より、低炭素鋼においては式(7-4)より推定できる。

処理時間が18ksにおける C_{N_p} は0.78mass%となり、これはアンモニア一定法におけるボイド発生臨界窒素量⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾⁽⁵¹⁾の約1.5倍である。また、この際の R_p' は 5.21×10^{-5} vol%/sであった。一方同じ処理時間における C_{N_l} は0.81mass%であった。これはアンモニア一定法におけるボイド発生臨界窒素量⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾⁽⁵¹⁾の約2倍である。なおこの際の R_l' は 3.06×10^{-5} vol%/sであった。

ボイド発生臨界窒素量は、低炭素鋼が純鉄より0.03mass%高かった。これは、高窒素侵入雰囲気で行っているため、低炭素鋼中の合金元素が窒化したためと考えられる。

4、結言

純鉄および低炭素鋼を供試材に用い、処理中の残留アンモニア量を増加させるガス浸炭窒化処理を行い、処理条件が鋼中窒素量、ボイド発生に与える影響について調査し以下の結果を得た。

(1) アンモニア増加法で得られた、ガス浸炭窒化時間とボイド発生窒素量の関係図より、各処理時間でのボイド発生を伴わない臨界窒素量が推定できる。

(2) ボイド発生臨界窒素量を得るための残留アンモニア増加速度が、ボイド発生臨界窒素量と残留アンモニア増加速度の関係図より推定できる。

(3) 処理時間を18ksとし、供試材に純鉄を用いた際のアンモニア増加法におけるボイド発生臨界窒素量は0.78mass%であった。これはアンモニア一定法におけるボイド発生臨界窒素量の約1.5倍である。

(4) 処理時間を18ksとし、供試材に低炭素鋼を用いた際のアンモニア増加法におけるボイド発生臨界窒素は0.81mass%となった。これはアンモニア一定法におけるボイド発生臨界窒素量の約2倍である。

第8章 炭素、窒素侵入が機械的性質に及ぼす影響

1、緒言

炭素、窒素を鋼中に侵入させると、処理層の硬さ、焼入性、焼戻し軟化抵抗等が向上し、機械的性質の改善が期待できる。しかし炭素、窒素侵入にともなって発生する特異組織および残留応力等が機械的性質に悪影響を及ぼす危険性がある。Naitoら⁽⁶⁰⁾は、表面近傍の内部酸化と非マルテンサイト微視組織を有する浸炭鋼の疲労挙動に付いて研究を行った。また、Mittemeijer⁽⁶¹⁾は、表面硬化鋼の疲労に、残留マクロ応力およびミクロ応力が及ぼす影響について検討を行っている。この他にも機械的性質について様々な研究が行われている^{(62) - (65)}。

本研究では前章までに各種特異組織の発生限界および特異組織発生を防止しつつ、炭素、窒素を高効率的に侵入させる方法について検討を行ってきた。本章では特異組織が機械的性質に及ぼす影響を調査するとともに、高効率化処理、特にアンモニア増加法により窒素侵入を高効率化して得られた高窒素含有浸炭窒化鋼の耐摩耗性および疲れ強さについて調査した。

2、供試材および実験方法

2・1 供試材の化学組成および形状

供試材には肌焼用アルミキルド低炭素鋼（S15CK）、中炭素鋼（S30C）および低合金鋼（SCr420）を用いた。供試材の化学組成をTable8-1に示す。

摩擦・摩耗試験片および相手材の形状をFig.8-1に示す。摩耗試験片は直径が31.5mm、厚さが8mmの円盤形状である。

疲れ試験片の形状をFig.8-2に示す。試験片中央部に半径5mmの環状みぞを有す。みぞ底部の直径は8mmで応力集中係数は1.2である。

2・1 実験装置および実験方法

ガス浸炭窒化は第2章のFig.2-1と同じ装置で行った。処理温度を1123Kとした。浸炭窒化雰囲気にはプロパン分解吸熱型炉気をキャリアガスとして用い、これにプロパンまたは空気を添加して所定の鋼中炭素量が得られるようにした。その際の鋼中侵入炭素量制御は露点で行った。

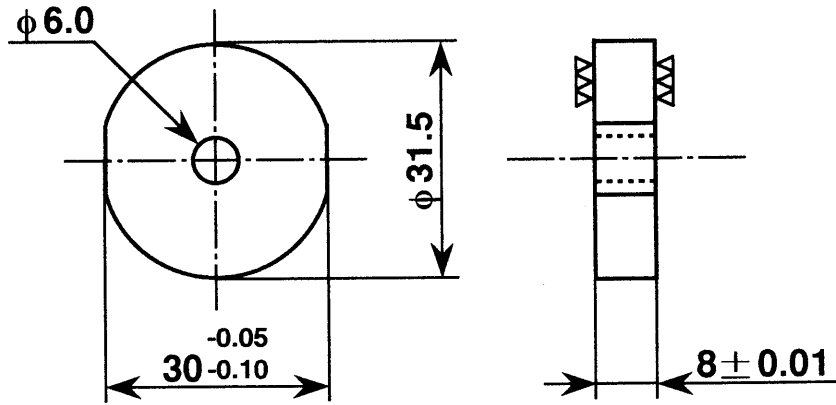
添加されたアンモニアは熱によりその一部が炉内で分解し、鋼中に侵入する窒素量は、添加アンモニア量ではなく炉内に残留するアンモニア量に影響を受ける。添加アンモニア量を増加させると、それに応じて残留アンモニア量も増加する。本章では残留アンモニア量を一定に保つガス浸炭窒化法（以下これをアンモニア一定法と呼ぶ）、および添加アンモニア量を1.8ks毎に $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 増加させ、その際の残留アンモニア増加速度を測定し、これにより鋼中窒素量の管理を行うガス浸炭窒化法（アンモニア増加法）により処理を行った。

アンモニア一定法で処理した浸炭窒化材の機械的性質を調べる実験では、供試材にS15CK、S30Cを用いた。また、SCr420を供試材に用いて浸炭を行った。浸炭および浸炭窒化時間は、有効硬化深さが約0.4mmとなるよう、予備実験より決定した。すなわち、S15CKの浸炭窒化処理は21.6ks、S30Cの浸炭窒化処理は9.0ks、SCr420の浸炭処理は10.8ksとした。処理後直ちに298Kの油中に焼入れし、433Kで7.2ks焼戻しを行った。

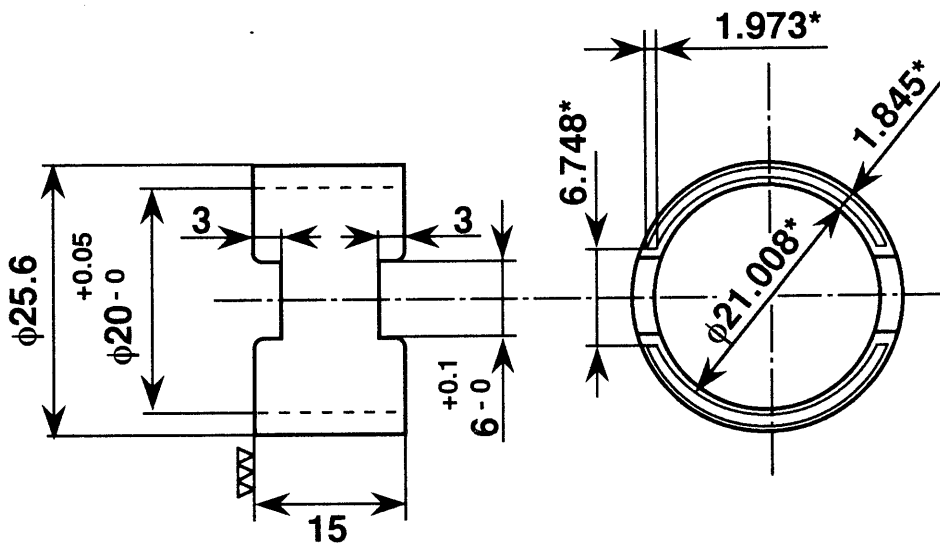
アンモニア増加法で処理した高窒素含有浸炭窒化鋼の機械的特性を調べる実験

Table 8-1 Chemical composition of specimen in mass%.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	N
S15CK	0.14	0.17	0.39	0.015	0.009	0.12	0.06	0.032	0.17	0.015
S30C	0.30	0.20	0.65	0.014	0.013	0.09	0.04	0.028	0.11	0.014
SCr420	0.20	0.22	0.79	0.023	0.025	1.04	0.09	0.030	0.21	0.017



(a) Specimen



(b) Counterbody

**Fig.8-1 Shape and size of seizure and wear test specimen and counterbody.
(* average)**

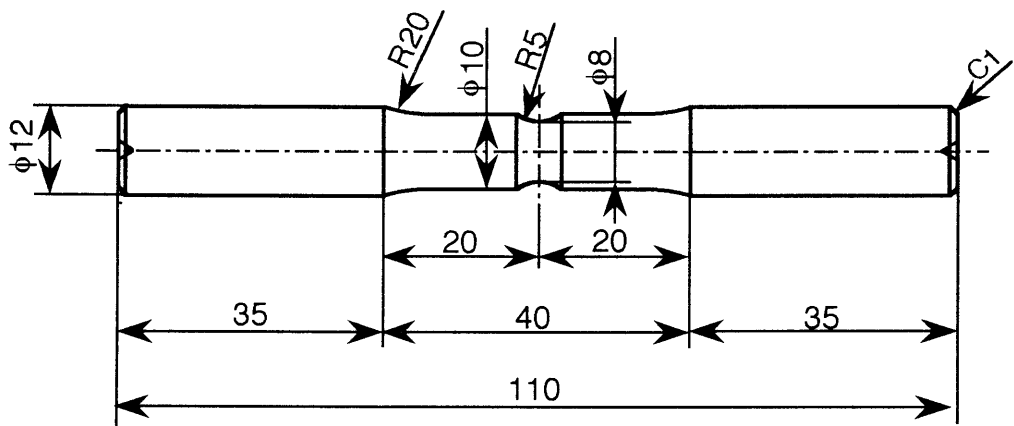


Fig.8-2 Shape and size of fatigue test specimens.

では、供試材にS30Cを用い、浸炭窒化時間を9.0ksとし、浸炭窒化後直ちに333Kの油中に焼入れ、その後、433Kで7.2ksの焼戻しを行った。なお浸炭窒化時間は目標有効硬化層深さ0.4mmが得られる条件とした。

組織観察には光学顕微鏡を用い、摩擦摩耗試験片と疲れ試験片の表面および内部の炭素、窒素濃度はX線マイクロアナライザにより測定し、硬さはマイクロビッカース硬度計（荷重：2.94N）により測定した。残留応力および残留オーステナイトの測定には、クロムのK α 線を使用し、残留応力の解析には $\sin^2 \Psi$ 法を用いた。

摩擦摩耗試験にはカラー・プレート型摩擦摩耗試験機を用いた。Table8-2に摩擦摩耗試験の試験条件を示す。

疲れ試験には小野式回転曲げ疲れ試験機を用い、試験温度は室温とし、回転数は3400rpmとした。

3、実験結果および考察

3・1 炭素、窒素侵入が摩擦・摩耗特性に及ぼす影響

(1) 摩擦・摩耗特性に及ぼす特異組織の影響

Fig.8-3にS15CKを供試材に用いてアンモニア一定法で浸炭窒化処理を行い、各種特異組織が発生している試料の接触面圧と摩擦係数の関係および焼付き面圧を示す。図中の「M」はマルテンサイトが、「 (γ) 」は残留オーステナイトが、「C」はセメンタイトが、「V」はボイドが存在することを示す。ボイドは摩擦係数を上昇させ、焼付きが起こりやすくなっている。これはボイド発生により試料表面粗さが増加し、摩擦試験中の試料の温度上昇が高いためと考えられる。

Table 8-2 Condition of seizure and wear test.

	Seizure test	Wear test
Counter body	Hard Cr plating on S45C	
Sliding rate	1.0m/s	
Lubrication	Engine oil:SAE30 ($1.3 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{s}$)	
Fitting	1.37MPa,600s	2.28MPa,600s→ 4.56MPa,120s→ 6.84MPa,120s
Average contact stress	1.37~1.92MPa Step:1.37MPa Time:0.12ks	9.13MPa Time:3.6ks,7.2ks

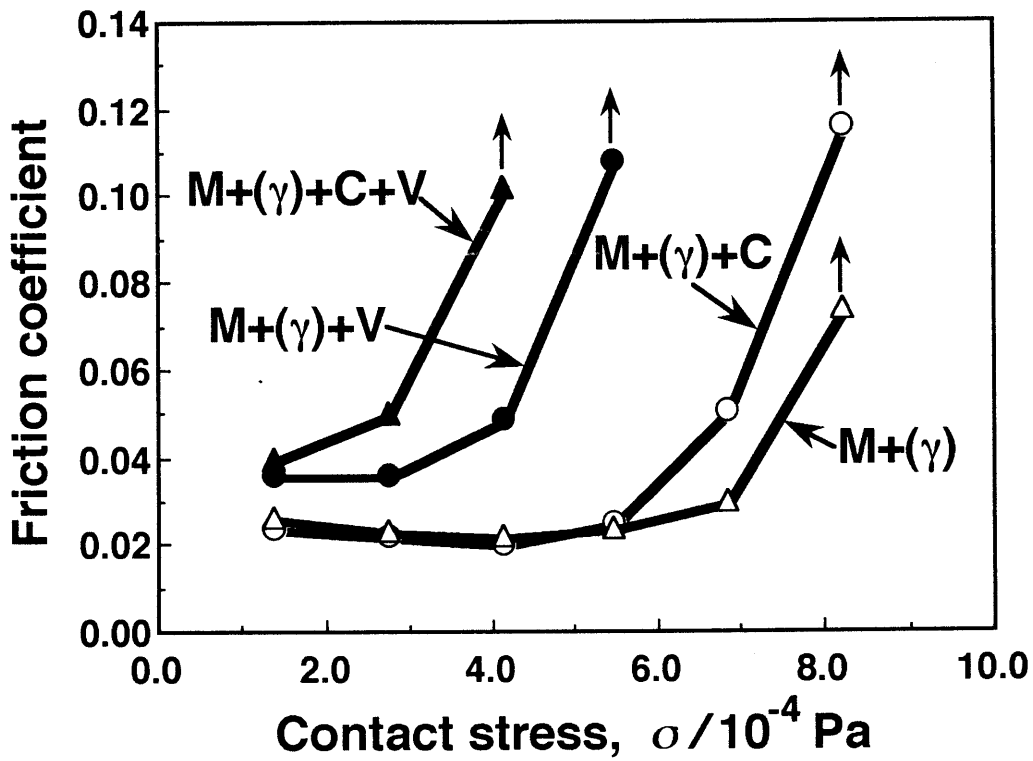


Fig.8-3 Relation between contact stress and friction coefficient
 [M:martensite, (γ):retained austenite
 C:cementite, V:void].

Fig.8-4にS15CKを供試材に用い、接触面圧9.13MPaで摩耗試験した際の摩耗時間と摩耗量の関係、および特異組織が摩耗量に及ぼす影響を示す。図中の記号はFig.8-3と同様である。ボイド発生は摩耗量を増加させ、セメントイト発生は僅かであるが摩耗量を減少させる。これは、ボイドが発生している試料の表面硬さが低下し、セメントイトが発生している試料の表面硬さが増加している為である。

(2) 窒素侵入の高効率化が摩擦・摩耗特性に及ぼす影響

1) 光顕組織、表面炭素、窒素量および表面硬さ

S30Cを供試材としアンモニア増加法で処理した試料の表面炭素、窒素量および摩耗試験前後の表面硬さ、焼き付き面圧をTable8-3に示す。アンモニア一定法で処理した際は、表面窒素量が約0.4mass%以上でボイドが発生した。アンモニア増加法で処理した試料の表面窒素濃度は0.50~0.84mass%となったが、ボイドは確認されなかった。僅かに例外もあるが、試料表面C量が多いほど表面硬さは高く、また表面炭素量が0.50~0.70mass%の範囲では、表面炭素量がほぼ同じであれば表面窒素量が多いほど表面硬さは高かった。

2) 摩擦・摩耗特性

Table8-3に示すように、表面炭素量が0.39mass%、表面窒素量が0.78mass%である試料の焼き付き面圧が最も高く、表面炭素量が0.70mass%、表面窒素量が0.84mass%である試料の焼き付き面圧が最も低かった。アンモニア増加法で処理した試料の焼き付き面圧は13.7~19.2MPaであり、アンモニア一定法で処理した、ボイドおよびセメントイトの存在しない試料の焼き付き面圧8.2MPaより高くなった⁽⁷⁾。

摩耗深さに摩擦時間、および炉内アンモニア増加が与える影響をFig.8-5に示す。

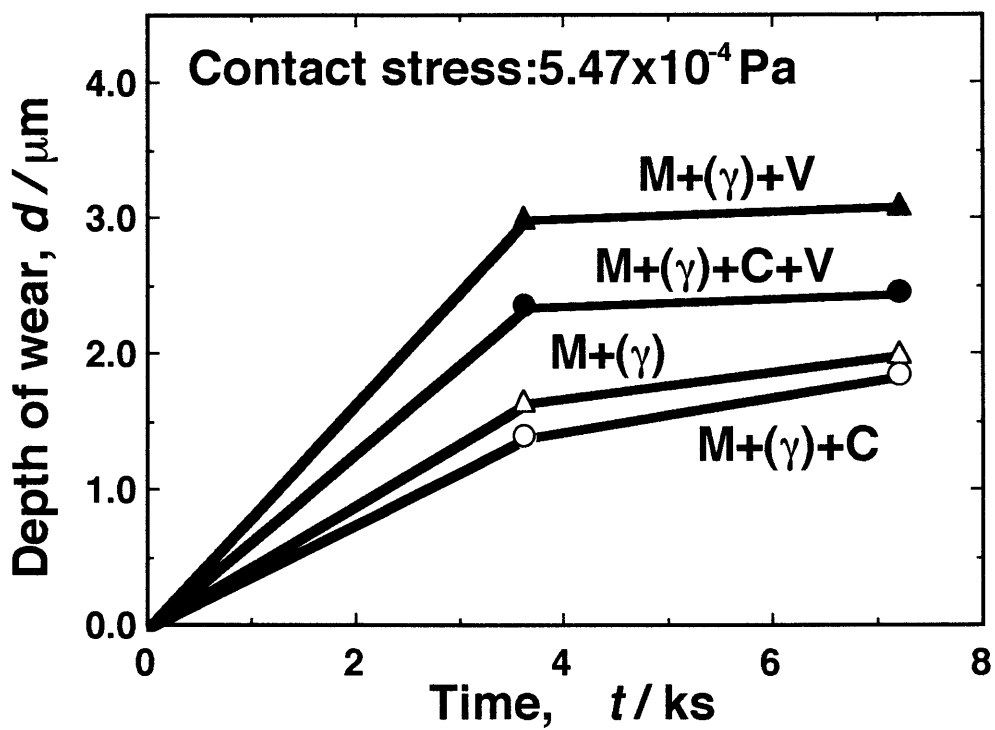


Fig.8-4 Effects of specific microstructures and sliding time on the depth of wear.

Table 8-3 Surface hardness before and after wear test, seizure stress and depth of wear in ammonia rising gas carbonitriding.

No	Surface C,N content		Microhardness (GPa)		Seizure stress (MPa)	Depth of wear (μm) Time:7.2ks
	C (mass%)	N (mass%)	Before wear test	After Wear test		
1	0.70	0.60	7.36	7.37	15.1	0.68
2	0.70	0.65	7.34	7.56	15.1	0.70
3	0.70	0.84	7.49	7.33	13.7	0.87
4	0.63	0.51	7.28	7.26	15.1	0.82
5	0.61	0.68	7.33	7.53	15.1	0.75
6	0.59	0.79	7.37	7.42	15.1	0.73
7	0.49	0.50	7.26	7.19	15.1	0.72
8	0.50	0.60	7.42	7.41	15.1	0.91
9	0.53	0.73	7.39	7.50	15.1	0.63
10	0.43	0.50	6.98	7.11	16.4	0.85
11	0.43	0.64	7.14	7.35	15.1	0.66
12	0.39	0.78	6.97	7.22	19.2	0.79

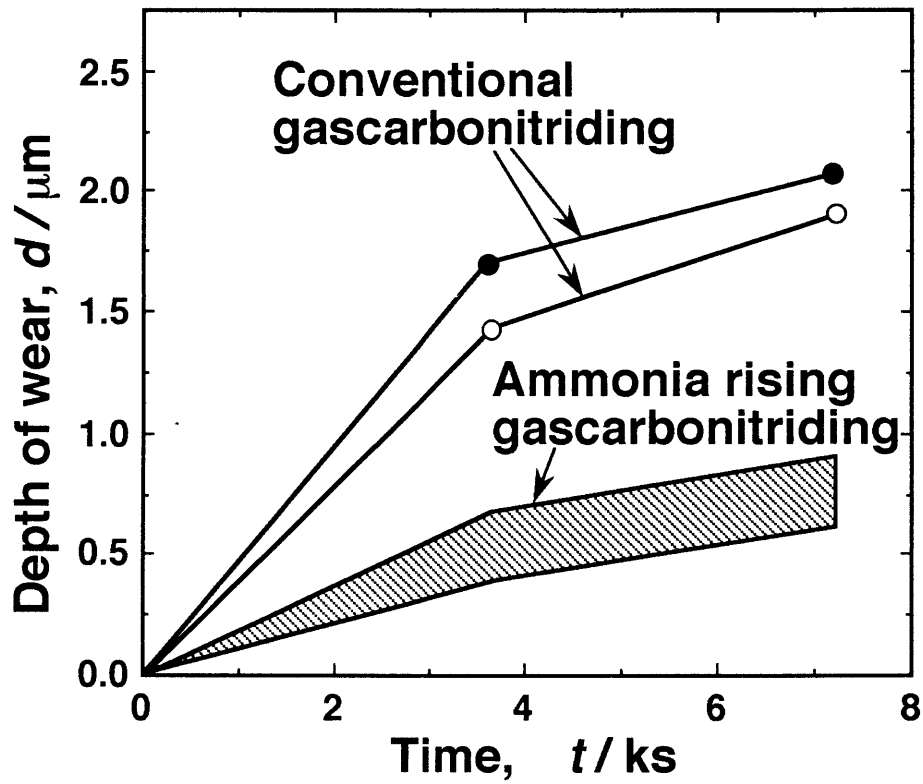


Fig.8-5 Relation between sliding time and depth of wear of ammonia rising gas carbonitrided specimens and ammonia constant conventional gas carbonitrided specimens at 1123K, reproduced from the previous work⁽⁷⁾.

アンモニア増加法で処理した試料の摩耗深さは、アンモニア一定法で処理したボイドの発生していない試料の摩耗深さの約1/3であり⁽⁷⁾、アンモニア増加法で得られる高窒素含有浸炭窒化鋼の耐摩耗性は、著しく向上している。

摩耗深さに残留アンモニア増加速度による顕著な差はないが、アンモニア増加法で処理を行った、表面炭素量0.53mass%、表面窒素量0.73mass%の試料の耐摩耗性が最も良好である。

浸炭窒化処理した試料は、表面硬さが高いほど摩耗量が減少し、耐摩耗性は向上する。Fig.8-5に示す通り、アンモニア一定法で処理した試料より、アンモニア増加法で処理した試料の耐摩耗性は著しく向上している。表面炭素量が0.4mass%以上、表面窒素量が0.5mass%以上で、これらの和が1.2~1.4mass%となる、Table8-3中のNo.1、2、5、6、および9の試料は、摩耗試験前表面硬さが7.33~7.39GPaであり、これらの7.2ks摩耗試験後の摩耗深さは、0.63~0.75 μ mとなり耐摩耗性が良好であった。また、Table8-3中の表面炭素量が0.53~0.70mass%、表面窒素量が0.60~0.79mass%の試料は、摩耗試験後の摩耗面の硬さが高くなった。表面炭素量が0.61mass%、表面窒素量が0.68mass%である、Table8-3の試料No5の摩耗試験前 γ_R は14.0%であったが、7.2ks摩耗試験後に γ_R を測定したところ4.4%に減少していた。これは、摩耗試験中に摩擦面近傍の γ_R が、相手材より受ける9.13MPaの応力により、マルテンサイトに変態したためと考えられる⁽⁴⁷⁾。

炭素と窒素の原子量の違いを考慮して、窒素を炭素当量に換算（これを窒素*と表す）すると、 γ_R は炭素+窒素*量(mass%)の1次関数として表され⁽⁶⁶⁾、炭素・窒素量のどちらが増加しても γ_R は増加する。

表面窒素量が増加し摩耗試験前の γ_R 量が多いと考えられるにもかかわらず、アンモニア増加法により処理した、表面炭素量が0.5~0.7mass%、表面窒素量が

0.6～0.8mass%の試料の耐摩耗性が良好であるのは、固溶窒素量の増加による焼戻し軟化抵抗の向上と、摩耗試験中に γ_R がマルテンサイトに変態し、表面硬さが高くなるためである。

表面炭素、窒素濃度の高い試料は γ_R が過剰で、マルテンサイトに変態しない γ_R 量が多く、そのために耐摩耗性が低い。

表面炭素量が0.5mass%未満、表面窒素量が0.5～0.78mass%の試料の γ_R は少ないにもかかわらず耐摩耗性は低い。これは表面組織が硬さの低い焼戻しマルテンサイトであるためである。

3・2 炭素、窒素侵入が疲れ強さに及ぼす影響

(1) 疲れ強さに鋼種が及ぼす影響

Fig.8-6に浸炭またはアンモニア一定法で浸炭窒化した各鋼材のS-N曲線を示す。またTable8-4に処理条件と各試料の硬さ等の特性値を示す。S30C浸炭窒化材は、S15CK浸炭窒化材およびSCr420浸炭材と比べ約196MPa高い疲れ強さを示した。S30CはS15CKよりも表面硬さおよび芯部硬さが高く、その芯部硬さはHvで2.73GPaであり、疲れ強さは高い値を示している。SCr420材はクロムの含有により焼入性が向上し、芯部硬さはHvで4.32GPaと高いが、疲れ強さはS30Cより低く、むしろS15CKに近い。自動車用小型歯車における芯部硬さは、Hvで3.43GPa程度が最適であるという報告⁽⁶⁷⁾があり、その他にも芯部硬さが高すぎると強度低下を招くという報告⁽⁶⁸⁾がある。つまり、SCr420材は芯部硬さが必要以上に高く、かつ、表面硬さがS30C材よりも低いため硬さ勾配がゆるやかとなり、Table8-4に示したように表面圧縮残留応力が小さいため、疲れ強さは低い値を示したと考えられる。

通常、浸炭および浸炭窒化処理した鋼材は、焼入後に靱性を向上させる目的で

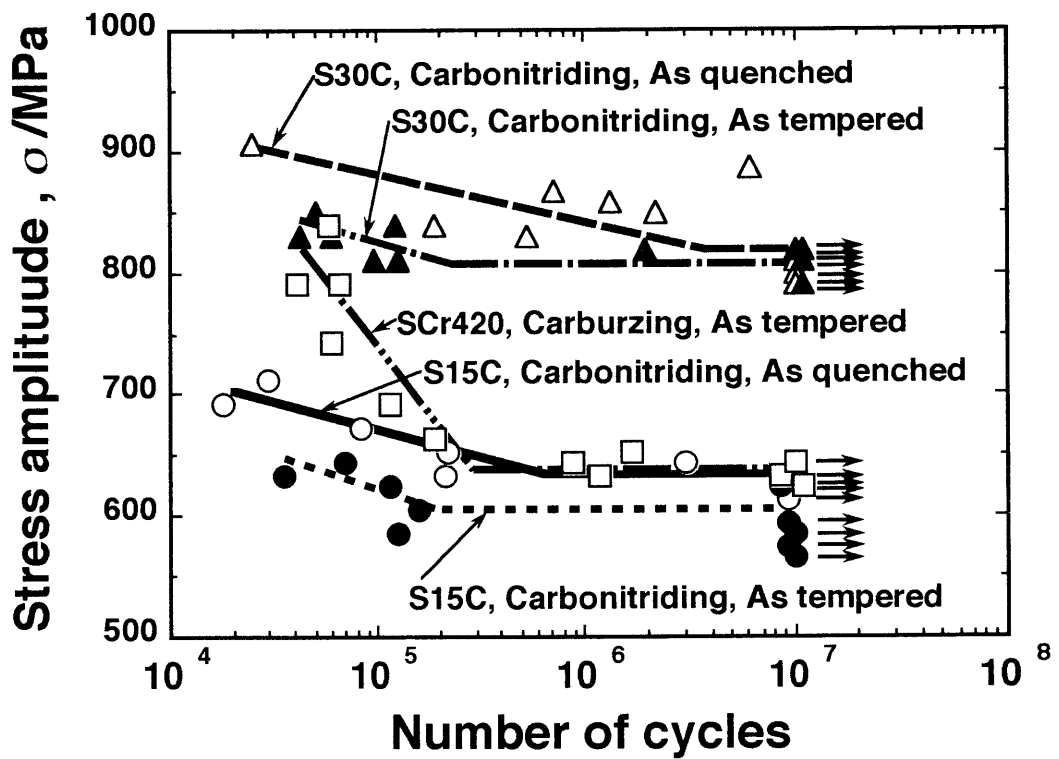


Fig.8-6 S-N diagram of carburized or carbonitrided steels.

Table 8-4 Treating conditions and mechanical properties
(E.C.D.:Effective case depth).

Treating	Specimen	Time (ks)	Tempering	Surface content (mass%)		Microhardness (GPa)		E.C.D. (mm)	Residual stress (MPa)	Retained austenite (vol%)	Fatigue limit (MPa)
				N	C	Surface	Core				
Carbonitriding	S15CK	21.6	×	0.90	0.23	7.65	1.62	0.38	-230.5	13.5	633.5
Carbonitriding	S15CK	21.6	○	0.76	0.28	7.35	1.61	0.33	-205.0	13.6	604.1
Carbonitriding	S30C	9.0	×	0.56	0.25	7.88	2.90	0.37	-284.4	8.6	823.8
Carbonitriding	S30C	9.0	○	0.66	0.25	8.04	2.73	0.35	-139.3	11.1	814.0
Carburizing	SCr420	10.8	○	0.75	-----	7.39	4.32	0.36	-95.1	3.7	638.4

低温焼戻しが行われる。本研究において、S15CK、S30Cの焼戻しを行った試験片は、焼入れのままの試験片よりも、疲れ強さがわずかであるが低下している。そして、この原因は表面圧縮残留応力の低下によるものであると考えられる。すなわち、焼戻し過程で、体心正方格子のマルテンサイトが最密六方格子の η 炭化物(Fe_2C)を析出し、マルテンサイト地が体積の収縮を起こすことによって、焼入れにより表面に生じた表面圧縮残留応力が低下し、そのために疲れ強さが低下するものと考えられる。

また、表面圧縮残留応力が疲れ強さに及ぼす影響について多くの報告⁽⁶⁹⁾がなされており、定性的には圧縮残留応力が疲れ強さの向上に大きく影響を及ぼすとされている。しかし、その関係を定量的に扱ったものは少なく、高周波焼入れ剤の疲れ強さに及ぼす残留応力の影響調査として、平均応力および残留応力の有る場合の疲労き裂発生限度を整理したもの⁽⁷⁰⁾がある程度である。本研究では焼戻しによる疲れ強さの向上はみられなかった。これは焼戻しにより、表面圧縮残留応力が低下したためと思われるが、焼戻しによる表面圧縮残留応力の低下と、それともなう疲れ強さの低下には定量的な関係はなかった。

炭素鋼では素材の炭素量が多く、焼入れによって芯部硬さが高くなるS30C材が、S15CK材に比べ疲れ強さは大きくなり、その値は、合金鋼であるSCr420材の疲れ強さよりも高くなっている。

同じ有効硬化深さを得るために必要な処理時間も、S30C材が一番短く、疲れ強さのみならず処理時間の面でも優れている。比較的直径の小さい $\phi 8$ mmの試験片を用いて行った疲れ試験であり、大物部品などでは焼入れによる硬化が合金鋼であるSCr420材に比べて劣るなどの欠陥があげられるが、焼入れ時の質量効果が少ない小物部品の素材を、SCr420材などの合金鋼からコストの安いS30C材に置換し、SCr420材と同等以上の疲れ強さを確保することが可能と考えらる。

(2) 疲れ強さに特異組織が及ぼす影響

供試材をS30C、処理時間を9.0ksとし、浸炭およびアンモニア一定法で浸炭窒化した後、直ちに298Kの油中に焼入れ、433Kで7.2ks焼戻しを行った試料のS-N曲線をFig.8-7に示す。残留アンモニア濃度が0vol%から0.51vol%に上昇するにつれて疲れ強さが向上した。しかし残留アンモニア濃度が0.67、1.02vol%の試料の疲れ強さは、残留アンモニア濃度0.51vol%の疲れ強さより低下している。

Fig.8-8にFig.8-7の各試験片の表面近傍を腐食なしで光学顕微鏡観察した写真を示す。Fig.8-7のS-N曲線で864MPaと最高の疲れ強さを示した試料の組織写真は「H」であり、表層にわずかであるがボイドが発生している。「H」より炉内アンモニア量が多くなると、表面層におけるボイドの発生が著しくなる。

Fig.8-9に、残留アンモニア量、表面窒素量およびボイドの存在が、疲れ強さに及ぼす影響を示す。横軸は残留アンモニア量ならびに表面窒素量を示し、縦軸は疲れ強さを示す。同じ印が同じ試料を示しており、中塗りの印が表面窒素量に対する疲れ強さを示し、枠のみの印が各試験片の処理を行った際の炉内アンモニア量に対する疲れ強さを示す。図中の中抜きの矢印が付いている試料の表層にはボイドが存在していた。残留アンモニア量が0.51vol%までは、残留アンモニア量の増加にともない疲れ強さは向上している。これは残留アンモニア濃度の上昇にともない侵入窒素量が多くなり、表面層の焼入性が向上し、有効硬化深さが大きくなるためと考えられる。また、残留アンモニア濃度が0.67vol%以上で疲れ強さは低下しており、これは高い残留アンモニア濃度で処理した場合、Fig.8-8に示すとおり鋼表面にボイドが発生することが原因である。しかし、最高の疲れ強さが得られた、0.51vol%の残留アンモニア濃度で処理を行った鋼表面にも、ボイドが観察されることから、その発生が著しくない限り疲れ強さへの影響は小さく、むしろ、浸炭窒化処理では、ボイド発生時付近が窒素固溶限界であり、も

	D.P.	Retained ammonia
D	278.8	0.08vol%
F	273.1	0.00vol%
G	277.4	0.32vol%
H	277.9	0.51vol%
I	275.8	0.67vol%
J	273.0	1.02vol%

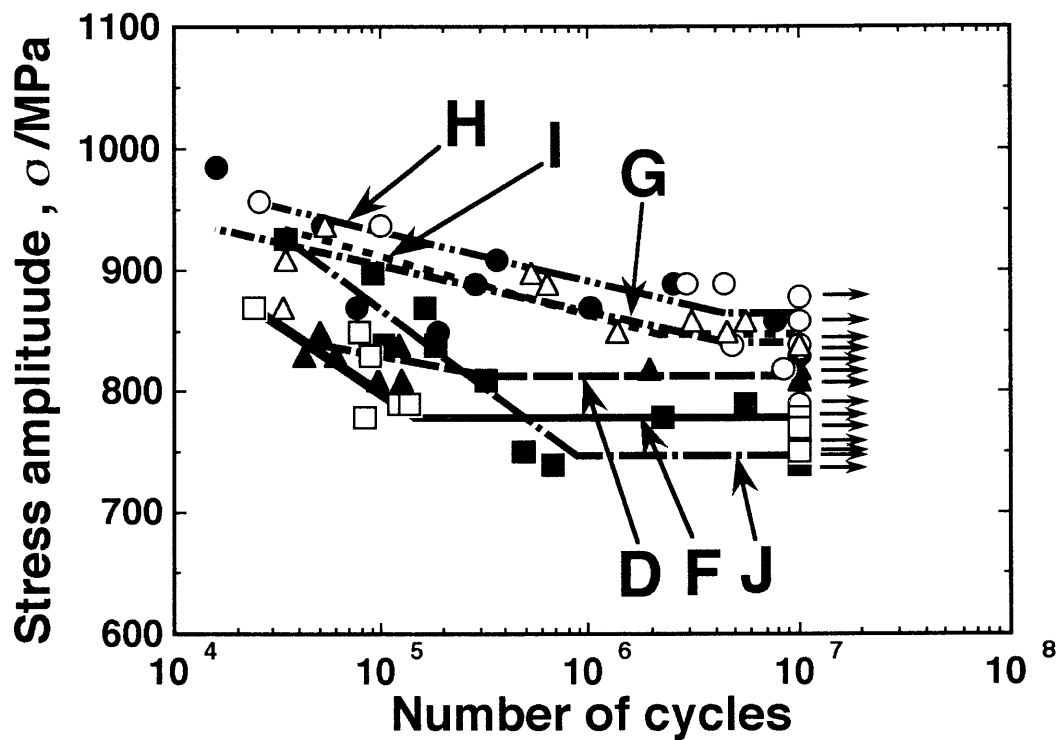
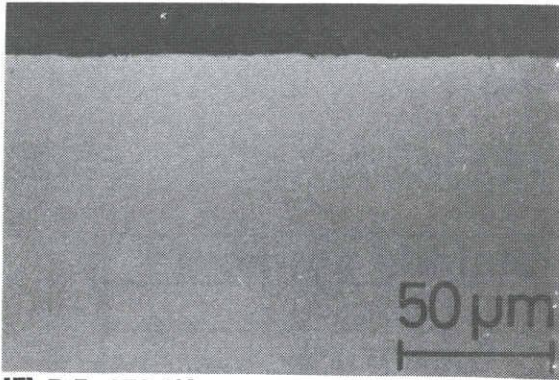
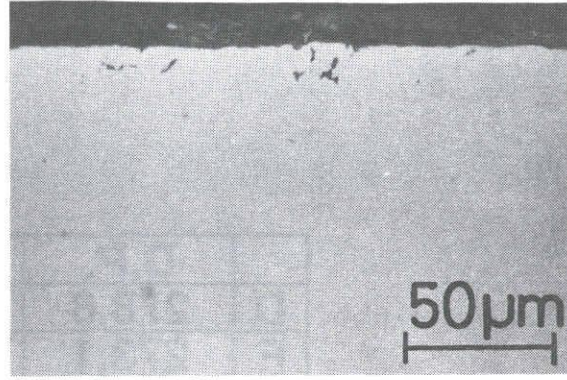


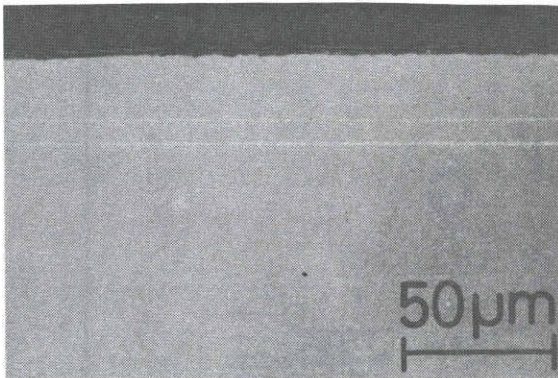
Fig.8-7 S-N diagram of carburized or carbonitrided steels for various retained ammonia.



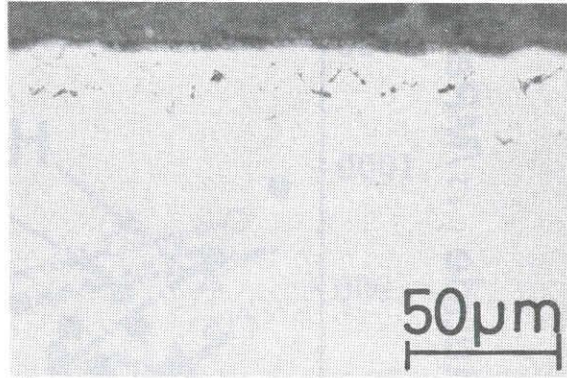
[F] D.P.:273.1K
 Retained ammonia:0.00vol%
 Surface carbon content:0.78mass%
 Fatigue limit:779MPa



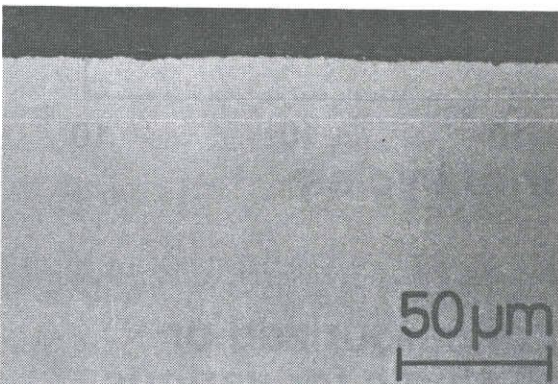
[H] D.P.:277.9K
 Retained ammonia:0.51vol%
 Surface carbon content:0.67mass%
 Surface nitrogen content:0.77mass%
 Fatigue limit:865MPa



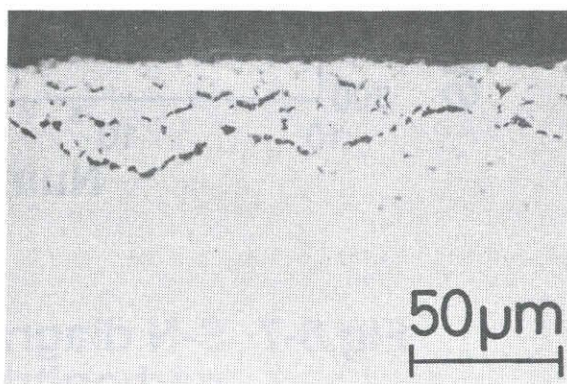
[D] D.P.:278.8K
 Retained ammonia:0.08vol%
 Surface carbon content:0.66mass%
 Surface nitrogen content:0.25mass%
 Fatigue limit:814MPa



[I] D.P.:275.8K
 Retained ammonia:0.67vol%
 Surface carbon content:0.82mass%
 Surface nitrogen content:0.71mass%
 Fatigue limit:843MPa



[G] D.P.:277.4K
 Retained ammonia:0.32vol%
 Surface carbon content:0.72mass%
 Surface nitrogen content:0.59mass%
 Fatigue limit:838MPa



[J] D.P.:273.0K
 Retained ammonia:1.02vol%
 Surface carbon content:0.65mass%
 Surface nitrogen content:0.69mass%
 Fatigue limit:750MPa

Fig.8-8 Cross section optical micrographs of carburized or carbonitrided steels for various retained ammonia (Treating temperature:1123K, Treating time:9.0ks Tempered at 433K for 7.2ks, Specimen:S30C, As polished).

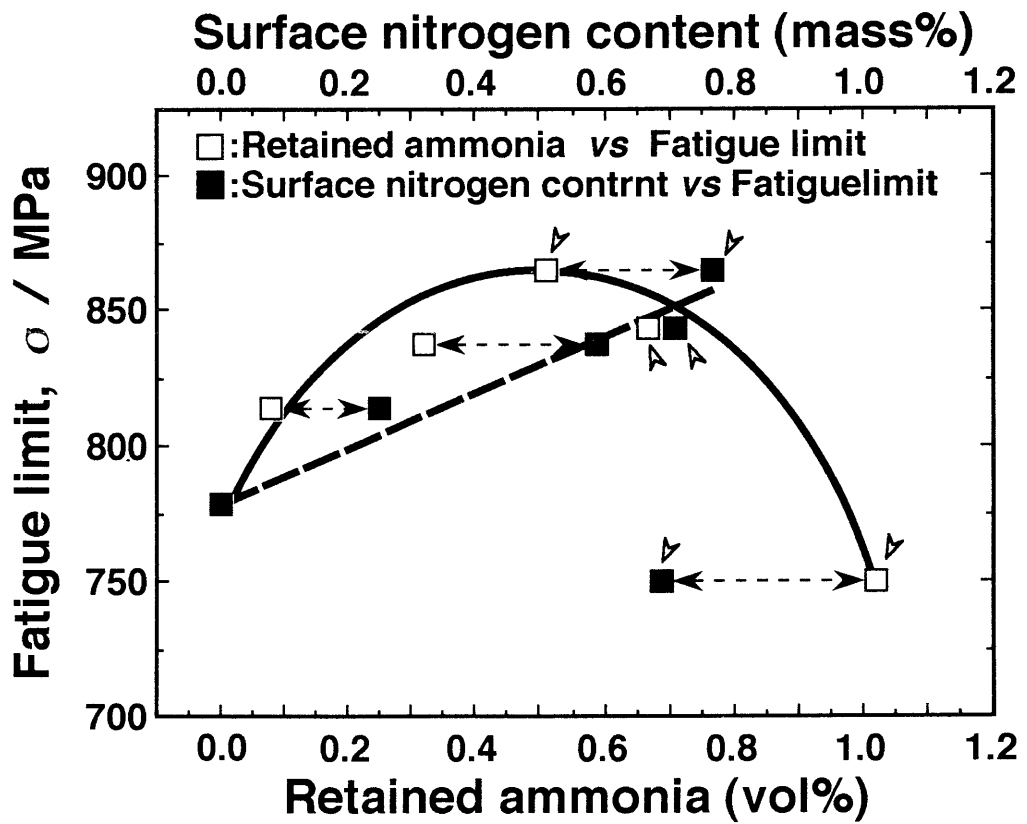


Fig.8-9 Effects of retained ammonia and surface nitrogen content on the fatigue limit.

し、疲れ強さ等の点よりできるだけ高濃度の窒素拡散層を得ることが望まれる際には、ボイド発生限界付近の窒素含有量を得る処理が最も望ましいと考えられる。

(3) 窒素侵入の高効率化が疲れ強さに及ぼす影響

アンモニア増加法で処理した疲れ試験片の表面炭素、窒素量、疲れ強さ、有効硬化深さ、残留応力、 γ_R の関係をTable8-5に示す。アンモニア増加法で処理した試料の疲れ強さは、899~943MPaとなり、アンモニア一定法で処理した表面炭素0.67mass%、表面窒素0.77mass%の試料の疲れ強さ864MPaとほぼ同等であった。また疲れ強さに、表面炭素、窒素量による顕著な差はない。Table8-5に示した通り、有効硬化深さは表面炭素量が増加すると深くなる。しかし有効硬化深さと表面窒素量に相関はない。表面炭素量が増加すると表面硬さが増加し、表面硬さと強い正の相関関係を示す疲れ強さも向上する⁽⁷¹⁾。さらに、表面炭素量が増加すると圧縮残留応力も増加し、表面の圧縮残留応力の増加によっても疲れ強さは向上すると考えられる。しかし、アンモニア増加法で処理を行うと表面窒素量が増加するにもかかわらず、アンモニア一定法で処理した場合と疲れ強さに差はない。

表面炭素量0.59mass%、窒素量0.79mass%の試料の疲れ試験前、および繰り返し応力887MPaを 10^7 回負荷した疲れ試験後の硬さプロファイルをFig.8-10に示す。疲れ試験後の表面硬さは、約0.5GPa高くなった。表面 γ_R 量の最も多い、表面炭素量0.70mass%、窒素量0.84mass%の試料の疲れ試験前後表面近傍組織を比較すると、繰返し数の増加にともない表面 γ_R は減少し、マルテンサイトが増加する。0.5~0.8mass%の高い窒素量を固溶する試験片では、塑性変形によって亀裂先端の応力を緩和してクラックの発生・伝播を阻止していた比較的軟らかい表面の γ_R が⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾、疲れ試験時の繰返し応力によりマルテンサイト変態したために⁽⁴⁷⁾⁽⁷⁴⁾、疲れ強さがアンモニア一定法と同等になったと考えられる。

Table 8-5 Fatigue limit, E.C.D., residual stress and retained austenite in ammonia rising gascarbonitriding (E.C.D.:effective case depth).

No	Surface C,N content		Fatigue limit (MPa)	E.C.D.	Residual stress (MPa)	Retained austenite (vol%)
	C (mass%)	N (mass%)				
1	0.70	0.60	928.7	0.41	-253.0	13.2
2	0.70	0.65	931.6	0.40	-246.1	24.1
3	0.70	0.84	941.4	0.41	-340.3	28.5
4	0.63	0.51	931.6	0.34	-276.5	11.2
5	0.61	0.68	943.4	0.34	-289.3	14.5
6	0.59	0.79	916.9	0.36	-267.7	16.4
7	0.49	0.50	909.1	0.32	-256.0	12.9
8	0.50	0.60	921.8	0.35	-227.5	13.1
9	0.53	0.73	923.8	0.37	-280.5	16.5
10	0.43	0.50	919.9	0.32	-9.8	9.3
11	0.43	0.64	945.4	0.31	41.2	11.4
12	0.39	0.78	899.3	0.33	95.1	14.3

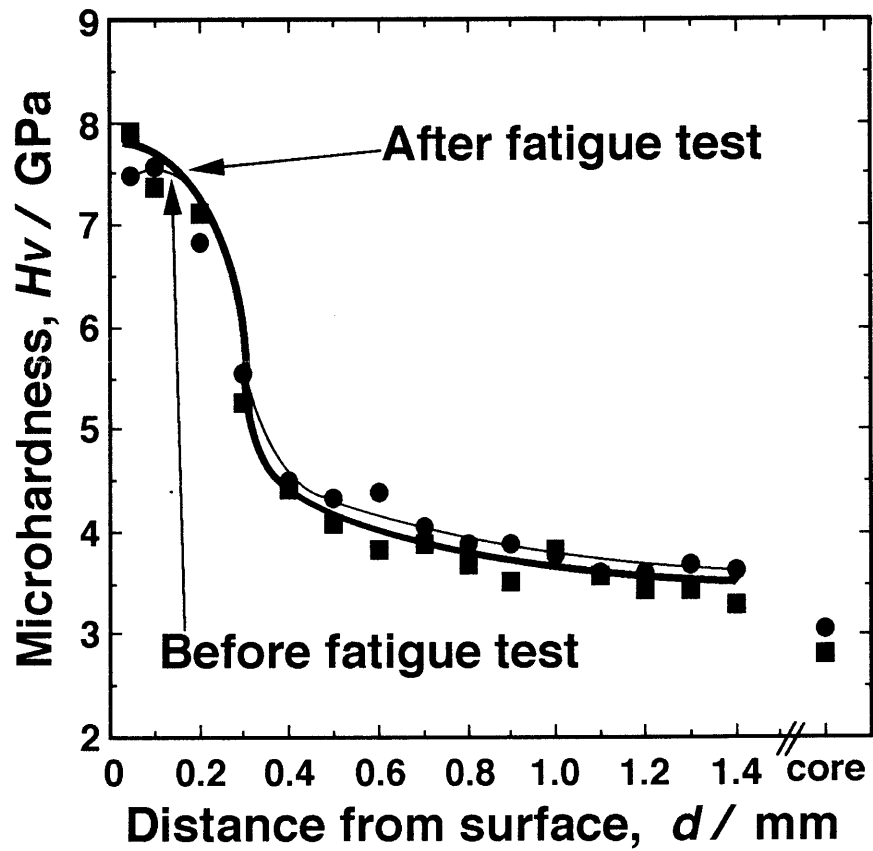


Fig.8-10 Hardness profile before and after fatigue test in ammonia rising gas carbonitriding.

4、結言

S15CK、S30C、およびSCr420を供試材に用い、特異組織が機械的性質に及ぼす影響を調査するとともに、アンモニア増加法により窒素侵入を高効率化して得られた高窒素含有浸炭窒化鋼の耐摩耗性と疲れ強さを調査し以下の結果を得た。

(1) セメントタイトの析出により焼き付き面圧が多少向上するものの、ポイドは摩擦係数を上昇させ、焼き付きを起こりやすくする。

(2) ポイドの発生は摩耗量を増加させ、セメントタイトの発生は僅かであるが摩耗量を減少させる。

(3) 供試材にS30Cを用い、アンモニア増加法で鋼中固溶窒素量を増加させると、耐摩耗性はアンモニア一定法の1.5~2.5倍に向上した。これは固溶窒素量の増加による焼戻し軟化抵抗の向上と、摩耗試験中に γ_R がマルテンサイトに変態し表面硬さが高くなるためである。

(4) ガス浸炭窒化したS30Cは、処理時間が短く有効硬化深さが0.37mmと小さい場合も、864MPaの疲れ強さが得られ、合金鋼に比べ中心部の焼入性に制約があるが、小物部品では、合金鋼より低価格なS30Cの使用が可能である。

(5) ガス浸炭窒化処理した鋼材の疲れ強さは、侵入窒素量によって変化し、最大の疲れ強さを得るためには、ポイドを発生させず許しうる限り多くの窒素を侵入させる処理が有効である。

(6) 供試材にS30Cを用い、アンモニア増加法処理で鋼中固溶窒素量を増加させても、疲れ強さはアンモニア一定法とほぼ同等であった。これはオーステナイトの塑性変形によって亀裂先端の応力を緩和し、クラックの発生・伝播を阻止していた比較的軟らかい表面の γ_R が、疲れ試験時の繰り返し応力によりマルテンサイト変態したためである。

第9章 炭素、窒素侵入高効率化の工業的応用

1、緒言

本論文では、鋼を A_1 変態点以上に加熱し、オーステナイト状態で炭素、窒素を侵入させた際に発生する特異組織を分類し、それらの炭素、窒素濃度に対する析出限界線図を作成し、また特異組織発生メカニズムを解明するとともに、特異組織発生に、侵入炭素、窒素濃度が及ぼす影響を検討し、この特異組織の発生を防止しつつ高効率的に炭素、窒素を侵入させるプロセスについて研究を行った。これによると炭素侵入の高効率化にはプラズマのエネルギーを利用したプラズマ浸炭が有効であり、窒素侵入の高効率化には残留アンモニア濃度を処理中に増加させるガス浸炭窒化法が有効であった。本章ではこれらの特異組織発生を防止しつつ高効率的に炭素、窒素を侵入させるプロセスの工業的応用について検討した。

2、炭素侵入高効率化の工業的応用

2・1 高濃度浸炭への応用

調質処理を施した鋼材は、強度と靱性との組合せの点で著しく優れているが、耐摩耗性は焼入れしたままの硬い状態のものに劣る。また、繰り返し応力による疲れ破壊が問題となる部品では、疲れ亀裂が表面近傍から生ずる関係上、表面における強度が重要である。このような観点から、通常耐摩耗性を必要とする品物や外周近傍から発生する疲労破壊に対する強さの向上を要求する品物に、炭素を

侵入させた後焼入れを行う表面硬化処理が利用される。

通常の浸炭処理を行った部品の表面炭素量は、ほぼ0.80～1.0mass%の範囲内にある。その理由は、1.0mass%以上の炭素量にすると、焼入れした際に残留オーステナイトが多量に生成し、焼入れ硬さを低くすること、また、研削加工する場合、研削割れが生じやすくなるためである。

一方、これとは反対に、表面炭素量が2.0～3.0mass%となるように積極的に炭素を鋼に侵入させる「高濃度浸炭法」がある。

浸炭焼入れによって部品の表面を硬化させることの本質は、マルテンサイトを生成させることである。マルテンサイトの生成量は鋼の焼入性、部品の大きさならびに焼入れ時の冷却速度に依存する。また、マルテンサイトの硬さは、マルテンサイト相に固溶している炭素濃度によって、ほとんど決まるといってもよい。例えばマルテンサイトを100%生成させたいとすると、最高硬さを得る炭素量は約0.7～0.8mass%程度となる。普通の浸炭において、表面炭素量を0.8mass%程度に調整するのはこのためである。一方、浸炭によってマルテンサイトを生成させ、かつマルテンサイトよりも硬い物質、例えば炭化物を浸炭によって出来たマルテンサイト地に分散させることができれば、普通の浸炭にて得られるマルテンサイト一相のものに比較して、より硬い層を得ることが期待される。浸炭時のカーボンポテンシャルが A_{cm} 線を越える状態で長時間浸炭し焼入れると、マルテンサイト、残留オーステナイト、炭化物の混合組織となる。一般に、このようにして生成した組織成分を過剰浸炭組織と呼んでいる。過剰浸炭と呼ばれる浸炭層は材料強度上、普通浸炭のそれに比較して弱いといわれ、過剰浸炭は悪いものとされてきた。しかしながら、炭化物の形状や分布に注意をはらわれた高濃度浸炭法は普通の浸炭品に比較してすぐれた性質を発揮することから、約20年も前に外国で特許出願された⁽⁷⁵⁾。最近ドリルビットの耐久性を向上させるために、この浸

炭法が適用されている。

鋼を高温のオーステナイトの状態、鋼と浸炭性ガスとが接触することにより、鋼の中に炭素が侵入し、積極的に炭化物を生成させることを目的とした浸炭処理法を高濃度浸炭法と呼ぶことにする。高濃度浸炭を試みる目的は、浸炭層の広い意味での強度を向上させることにある。浸炭中に炭化物を生成させるものであることより、浸炭時のカーボンポテンシャルは、浸炭温度における鋼の A_{cm} 線の炭素濃度よりも高いものでなければならない。高濃度浸炭の基本的な考え方は鉄-炭素系の状態図が元になっている。まず、 A_1 変態点以上に鋼を加熱し（これを「T点」とする）、T点での A_{cm} 線との交点のカーボンポテンシャル（これを「C点」とする）で浸炭すると表層の炭素濃度はやがてその濃度に到達する。すなわち、飽和オーステナイトとなる。この状態から A_1 変態より少し高い温度（これを「d点」とする）まで冷却すると、オーステナイト中の炭素の溶解度は A_{cm} 線に沿って減少し、同時にはき出された炭素はセメンタイトとなって析出する。d点におけるオーステナイト中の飽和炭素濃度（これを「e点」とする）まで固溶炭素量が減少した鋼を、再びT点の温度まで加熱すると、析出したセメンタイトは、オーステナイトに再固溶するが、完全に固溶はせずに残存する。したがって、再加熱した際のオーステナイト中の炭素濃度は、C点の炭素濃度つまりカーボンポテンシャルと、e点の炭素濃度の間となる。雰囲気中のカーボンポテンシャルはこのオーステナイト中の炭素濃度より高いので、時間が経つにつれて炭素濃度はカーボンポテンシャルの炭素濃度となるように増加する。すなわち、未溶解の炭化物を残存したままで、オーステナイト中の炭素濃度は、時間とともにカーボンポテンシャルに到達する。また、炭化物は一部溶解すると同時に成長もする。つぎに、再びd点に冷却し、炭化物を析出させる。以上、同様にこの操作を繰り返すことによって炭化物を生成ならびに成長させる。このようにして高濃度浸炭を

行った際に析出する炭化物は、網目状ではなく球状である方が機械的性質が良好である。球状の炭化物を析出させるためには、先ほど述べたC点よりd点への冷却を迅速に行うこと、再加熱時のカーボンポテンシャルはその温度における A_{cm} 線よりかなり高くすることが必要である。また、再加熱後の炭化物再固溶をなるべく少なくすることも必要である。

このようにして得られた高濃度浸炭層は、普通の浸炭層に比較して焼戻し軟化抵抗が大きい。また、過酷な条件での摩耗において、部品の表面温度は一般に上昇するが、高炭素浸炭処理した部品は、焼戻し軟化抵抗が大きいので耐摩耗性が高い。また、耐ピッチング性に対しても高濃度浸炭は有効である。一方、回転曲げ疲れ強さに関しても高濃度浸炭は効果がある。高濃度浸炭焼入れした部品の表面硬さは、普通浸炭を行った部品に比較して硬い。特に500~600Kに温度が上昇しても、硬さが低下しない特徴がある。したがって、耐摩耗性は普通浸炭品に比較して優れている。また、重負荷（2~3MPa）の状態で使用される歯車は、たとえ潤滑を行っても、接触面の温度は500K程度に上昇する。そのため表面の硬さは低下し、歯面の材料強度劣化につながる。高濃度浸炭焼入れ品は、このような状態で使用される歯車の耐久性を改善する。

本研究で用いたプラズマ浸炭法でも上記のような高濃度浸炭を短時間で行うことが可能である。プラズマ浸炭法はガス浸炭法より高温での処理が行えるために、加熱時のカーボンポテンシャルと温度を下げた際（上記処理サイクルのe点）のオーステナイト飽和炭素濃度の炭素濃度差を大きくすることが可能であり、また、その際に本研究で開発した、炉内ガス分析装置を用いて測定した炉内残留ガス濃度およびプラズマ電圧、プラズマ電流による炭素濃度制御を用いると、試料炭素濃度を変化させることが可能であり、より多くの炭化物を析出させることができる。

2・2 炭素濃度プロファイル制御への応用

本研究で考案した炉内ガス分析プロセスを用いて測定した炉内残留ガス濃度、およびプラズマ電圧、プラズマ電流による炭素濃度制御を用いることにより、侵入炭素濃度の制御が可能となる。疲れ強さ等の機械的性質を向上させるために適した鋼中炭素濃度プロファイルを設定し、予めシミュレーションにより各ステップにおける侵入炭素濃度およびそのステップの時間を求め、得られた条件を用いて実際に処理を行うことにより、希望とする試料中の炭素濃度プロファイルを得ることが可能となる。このように、炭素侵入の高効率化は、理想とする機械的性質が得られる炭素濃度プロファイルを付与させるための処理にも充分応用が可能である。

2・3 スーティング発生の予測およびその防止への応用

本研究で確認したように、プラズマ浸炭では試料表面に煤が堆積すると、熱電子放射の増加によりプラズマ電流が増加する。よって、プラズマ電流の増加を検出すれば、煤の発生を察知することが可能である。またプラズマ電流が増加を開始した際には、雰囲気ガス中の炭素濃度、つまり導入炭化水素ガス濃度を低下させ、煤発生を防止することが可能である。

3、生産炉における高濃度窒素処理

本研究で開発した炉内アンモニア増加ガス浸炭窒化法は、新しい表面硬化法の一端として、操業コスト面も考慮し現状の設備をそのまま利用でき、なおかつ浸炭窒化処理による諸特性をさらに向上させ、将来において現状以上に過酷になる

と予想される工業ニーズに対応するための一方法となりえる。現在までの気体／固体間の反応を利用し鋼中に窒素を固溶させる表面硬化処理において、特異組織の一つであるポイドを発生させずに鋼中の窒素量を約0.4mass%以上に上昇させる報告は類が無い。

炉内アンモニア増加法によるガス浸炭窒化処理は、オールケース型バッチ炉を改造することなくそのまま利用することができ、高い鋼中炭素量および窒素量が得られる。このオールケース型バッチ炉は現在機械部品の生産現場において最も広く使用されており、より実際の生産現場に近いと思われる形で熱処理ができる。しかし、このアンモニア増加法も問題点が無いわけではない。それは固溶窒素濃度増加にともなう残留オーステナイトの増加である。窒素は鋼のマルテンサイト変態温度を下げマルテンサイトの生成を抑制し、焼入れ後の組織に残留オーステナイトを増加させる。また、残留オーステナイト量は鋼中炭素量にも比例し、この残留オーステナイトは表面硬さを低下させる。このように、固溶窒素量を増加させると残留オーステナイト量が増加し、機械的性質を低下させると思われるが、残留オーステナイトによる表面硬さの低下は、サブゼロ処理によって解決することができる。これは、サブゼロ処理を行うことによって、残留オーステナイトがマルテンサイト化するからである。

一般に浸炭品へサブゼロ処理をほどこすと、圧縮残留応力の向上から表面硬さの向上が期待できるが、その発生量が少ないとサブゼロ処理による顕著な効果が得られない場合もある。しかしながら、アンモニア増加法によって高い固溶炭素量および窒素量を得た鋼の場合、浸炭処理した鋼に対し残留オーステナイト量は極めて多いため、サブゼロ処理の効果が期待できるものと考えられる。したがって、ガス浸炭窒化処理後、サブゼロ処理を行いその表面硬さを向上させると機械的性質がより向上する。

本研究においてアンモニア増加処理を施した浸炭窒化材の機械的性質を調査し、耐摩耗性に対する有効性は得られたが、疲れ強さに対する有効性は得られなかった。疲れ強さに有効性がみられなかったのは、固溶窒素の増加によって増加した残留オーステナイトが、疲れ試験中にマルテンサイト化し、亀裂の発生および伝播を阻止していた比較的軟らかいオーステナイトの量が減少したためである。よって、残留オーステナイトがマルテンサイトに変態し、耐摩耗性は向上するが、疲れ強さは低下したことより、耐摩耗性を望む部品はサブゼロ処理を施し、また、疲れ強さを望む部品には残留オーステナイトを安定化させた後、使用することが有効と考えられる。

本研究で開発したアンモニア増加法によるガス浸炭窒化処理は、生産型の炉であるオールケース型バッチ炉に炉の改造なく利用することが可能であり、処理後のオーステナイト量およびその形態を制御することにより、耐摩耗性、または耐疲れ強さの向上が期待でき、工業的に充分利用できる処理方法である。

4、 結言

オーステナイト状態における気体／固体間の反応により炭素および窒素を侵入させた際の特異組織発生を防止しつつ、高効率的に炭素、窒素を侵入させるプロセスの工業的応用について検討し、以下の結論を得た。

(1) 高濃度浸炭に、本研究で開発した炉内ガス分析法により測定した炉内残留ガス濃度およびプラズマ電圧、プラズマ電流による炭素濃度制御法が利用可能であり、この方法を用いるとより多くの炭化物が生成可能であると考えられる。

(2) 本研究で開発した炉内ガス分析法により測定した炉内残留ガス濃度およ

びプラズマ電圧、プラズマ電流による炭素濃度制御法を用いると、理想とする機械的性質が得られる炭素濃度プロファイルを付与することが可能となる。

(3) 本研究で開発したアンモニア増加法によるガス浸炭窒化処理は、生産型の炉であるオールケース型バッチ炉に炉の改造なく利用することが可能であり、処理後のオーステナイト量およびその形態を制御することにより、耐摩耗性、または耐疲れ強さの向上が行える。

第10章 総括

鋼表面を硬化させる方法の一つである、気体／固体間の反応を利用した浸炭窒化は、産業の急激な発展とともにその使用頻度が増えており、さらに、高出力化、軽量化等の要求から、より高い機械的性質が望まれるようになってきた。しかしながら、浸炭窒化処理において、侵入する炭素量および窒素量によってポイド、セメンタイト等の各種特異組織が発生するとともに、鋼中の炭素量、窒素量が増減し、得られる機械的性質に変動が生じる。これまでその特異組織の発生形態の解明、特異組織の発生防止、および炭素、窒素侵入の高効率化についての研究が少ないために、炭素量、窒素量は特異組織発生限界炭素、窒素量より低い値を目標としていた。

本研究ではこれらのことを背景として、次の2つの重要な問題について検討した。すなわち、その第1は気体と固体の界面における反応を利用した鋼中への炭素、窒素侵入に際して発生する各種特異組織の発生条件を明確にし、特異組織発生メカニズムを解明すること。第2は特異組織を発生させず、鋼中へ炭素、窒素を高効率に侵入させる方法の検討である。

研究の内容としては、ガス浸炭窒化処理を用いて、侵入炭素、窒素濃度に対する特異組織発生限界線図を作成すること、特異組織の発生形態を明確にすること、プラズマ浸炭を応用して炭素侵入の高効率化を行うこと、および残留アンモニア濃度を処理中に増加させてガス浸炭窒化法における窒素侵入を高効率化することである。具体的な内容は以下の通りである。

第2章では純鉄および低炭素鋼の箔を用い、ガス浸炭窒化において生成する各種特異組織と鋼中炭素、窒素濃度の関係について検討した。その結果、両鋼種と

も処理温度が上昇するとボイド析出限界線は低窒素量側へ移動し、セメンタイト析出限界線と黒鉛の析出限界線は高炭素量側へ移動する。また、両鋼種ともセメンタイト析出限界線および黒鉛析出限界線は処理時間によらず一定であり、ボイド析出限界線のみが長時間処理になると低窒素量側へ移動する。セメンタイト析出限界線および黒鉛析出限界線の鋼種による違いはないが、ボイド析出限界線は純鉄に比べ低炭素鋼では常に低窒素量側に存在する。これは不純物、微細結晶粒がボイドの発生を容易にするためと考えられる。さらに、両鋼種とも鋼中窒素濃度が約0.1mass%以上となる浸炭窒化処理の場合にのみ黒鉛が析出しており、黒鉛析出時にはセメンタイトが存在し、黒鉛はセメンタイトの内部または近傍に多く認められるが、セメンタイトから離れた鋼の内部にも存在することがある。黒鉛析出は、窒素が侵入し固相内における析出の場が提供されるためと考えられる。

第3章ではメタンと水素の混合ガスを用いてプラズマ浸炭を行い、試料近傍ガスをピストンとシリンダにより採取した後にガスクロマトグラフィーへ送り込む分析プロセスにより測定した炉内残留メタン濃度と試料中の炭素濃度から、残留メタン濃度に影響を与える因子を検討した。その結果、メタンの分解速度が遅いため浸炭中のメタン分圧は理論平衡分圧よりもはるかに大きいことが明らかである。メタンは加熱およびプラズマエネルギーにより分解する。また、排気速度を上昇させると浸炭ガスの炉内停滞時間が短くなり、炉内メタン濃度が増加する。つぎに、残留メタン濃度、処理温度、圧力、時間、排気速度が試料の表面炭素濃度に与える影響について検討した。その結果、試料の表面炭素濃度は、残留メタン濃度により決定され、残留メタン濃度が増加するほど増加する。チャンバ内圧力が高いほど、排気速度が大きいほど、処理時間が増加するほど、試料の表面炭素濃度が増加する。試料に侵入した炭素原子数は、プラズマ発生により分解したメタンから放出された炭素原子数と一致する。また、プラズマの効果により分解す

るメタン量を変化させ、試料に侵入する炭素量を制御することが可能である。

第4章では厚さ0.25mmの低炭素鋼箔および厚さ0.06mmの工業用純鉄箔を用い、プラズマ浸炭における試料寸法、炉内メタン濃度と処理時間が試料炭素濃度および組織に与える影響について検討した。最大炭素濃度に到達するのに要する時間は、炉内メタン濃度が高いほど短く、さらにプラズマ浸炭を続けると、炭素濃度は僅かに減少し、試料表面近傍にフェライト層が発生する。これらの試料の炭素濃度は、炉内メタン濃度と処理時間に関係なく低炭素鋼においては1.1mass%となり、工業用純鉄においては0.7mass%となる。これは試料表層に発生するフェライト層の厚さが試料によらず一定であるため、試料厚さの薄い工業用純鉄の方が低炭素鋼より炭素濃度が低い結果となる。煤が試料表面に発生している試料にのみ脱炭が発生する。これは、煤発生によるプラズマ放電の変化が雰囲気中メタンの分解に影響を与え、試料への炭素供給状態を変化させること、および、煤発生により試料表面に形成される炭素皮膜が試料中への炭素供給を妨害し、プラズマにより活性化されていない処理雰囲気ガスに試料がさらされるため脱炭が発生すると考えられる。

第5章では、短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる、厚さが0.25mmの低炭素鋼箔を供試材に用いてプラズマ浸炭を行い、プラズマ電流、電圧が侵入炭素濃度に与える影響を調査した。プラズマ電流が大きく、処理時間が長いほど試料炭素濃度が増加し、長時間処理を行うと炭素濃度の増加が鈍り、約1.9mass%に収束する。浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、プラズマ電圧の増加に伴い炭素濃度が一次関数的に増加し、各プラズマ電流における処理時間に対する炭素濃度増加係数はプラズマ電流に比例する。浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、処理時間および平均プラズマ電圧に対する炭素濃度の関係式が得られる。また、各プラズマ電流での処理時間に対する炭素濃度の変化係数、およびプラズ

マ電圧に対する炭素濃度の変化係数を求めることにより、処理条件に対する炭素濃度の予測式が決定できる。

第6章では、短時間で試料内部の炭素濃度が一定となる低炭素鋼箔を用いてプラズマ浸炭を行い、プラズマ電流、プラズマ電圧が試料炭素濃度に与える影響を調査した。単位体積あたりに含まれる炭素数を同一とし、処理を行うと、プロパンを用いた浸炭ではメタンを用いた浸炭の2.6倍の試料炭素濃度が得られる。これは浸炭ガス中に含まれる炭素が炭素原子に分解された割合と、プラズマ電圧の違いによる。プラズマ電流が大きく、処理時間が長いほど試料炭素濃度が増加する。長時間処理を行うと、全てのプロパン濃度において1.75～1.90mass%の間で試料炭素濃度はほぼ一定となり、この試料炭素濃度が一定となる値はメタンの場合と同じである。浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、プラズマ電圧の増加に伴い試料炭素濃度が一次関数的に増加する。各プラズマ電流における処理時間に対する試料炭素濃度増加係数はプラズマ電流の一次関数として表され、各プラズマ電流における標準プラズマ電圧と処理時の平均プラズマ電圧の差を用いて試料炭素濃度を補正すると、各プラズマ電流における処理時間に対する試料炭素濃度の一次近似直線と一致する。浸炭処理中のプラズマ電流を一定とすると、処理時間および平均プラズマ電圧に対する試料炭素濃度の関係式が得られる。各プラズマ電流での処理時間に対する試料炭素濃度の変化係数、およびプラズマ電圧に対する試料炭素濃度の変化係数を求めることにより、処理条件に対する試料炭素濃度の予測式が決定できる。

第7章では、純鉄および低炭素鋼を用いて処理中の残留アンモニア量を増加させるガス浸炭窒化処理を行い、処理条件が鋼中窒素量、ボイド発生に与える影響について調査した。アンモニア増加法で得られた、ガス浸炭窒化時間とボイド発生窒素量の関係図を用いると、各処理時間でのボイド発生を伴わない臨界窒素量

が推定でき、この窒素量を得るための最小残留アンモニア増加速度が、ポイド発生臨界窒素量と最小残留アンモニア増加速度の関係図より推定できる。純鉄のアンモニア増加法におけるポイド発生臨界窒素量は、アンモニア一定法におけるポイド発生臨界窒素量の約1.5倍であり、低炭素鋼のそれは約2.0倍である。

第8章では低炭素鋼、中炭素鋼、および低合金クロム鋼を用い、特異組織が機械的性質に及ぼす影響を調査するとともに、アンモニア増加法により窒素侵入を高効率化して得られた高窒素含有浸炭窒化鋼の耐摩耗性および疲れ強さを調査した。セメンタイトの析出により焼き付き面圧が多少向上するものの、ポイドは摩擦係数を上昇させて焼付きを起しやすくし、また、ポイドの発生は摩耗量を増加させ、セメンタイトの発生は僅かであるが摩耗量を減少させる。アンモニア増加法で鋼中固溶窒素量を増加させると、耐摩耗性はアンモニア一定法の約2.0倍に向上する。これは固溶窒素量の増加による焼戻し軟化抵抗の向上と、摩耗試験中に残留オーステナイトがマルテンサイトに変態し表面硬さが高くなるためである。アンモニア一定法でガス浸炭窒化した中炭素鋼は、処理時間が短く有効硬化深さが0.37mmと小さい場合も、864MPaの疲れ強さが得られる。よって、合金鋼に比べ中心部の焼入性に制約があるが、小物部品では合金鋼より低価格なS30Cの使用が可能である。また、アンモニア一定法でガス浸炭窒化処理した鋼材の疲れ強さは侵入窒素量によって変化し、最大の疲れ強さを得るためには、ポイドを発生させず許しうる限り多くの窒素を侵入させる処理が有効である。供試材に中炭素鋼を用い、アンモニア増加法処理で鋼中固溶窒素量を増加させても、疲れ強さはアンモニア一定法とほぼ同等であった。これはオーステナイトの塑性変形によって亀裂先端の応力を緩和し、クラックの発生・伝播を阻止していた比較的軟らかい表面の残留オーステナイトが、疲れ試験時の繰り返し応力によりマルテンサイト変態したためである。

第9章では、オーステナイト状態における気体／固体間の反応により炭素および窒素を侵入させた際の特異組織発生を防止しつつ、高効率的に炭素、窒素を侵入させるプロセスの工業的応用について検討した。これによると、高濃度浸炭に本研究で検討した炉内ガス分析プロセスにより測定した炉内残留ガス濃度およびプラズマ電圧、プラズマ電流による炭素濃度制御法が利用可能であり、この方法を用いるとより多くの炭化物が生成可能であるという考えが得られた。また、本研究で検討した炉内ガス分析プロセスにより測定した炉内残留ガス濃度およびプラズマ電圧、プラズマ電流による炭素濃度制御法を用いると、理想とする機械的性質が得られる炭素濃度プロファイルを付与することが可能となる。一方、本研究で開発したアンモニア増加法によるガス浸炭窒化処理は、生産型の炉であるオールケース型バッチ炉に炉の改造なく利用することが可能であり、処理後のオーステナイト量およびその形態を制御することにより、耐摩耗性、または耐疲れ強さの向上が行える。

本研究を終えるに当たって、今後の炭素、窒素侵入の高効率化に関する研究は、気体と固体の界面における反応を利用した鋼中への炭素、窒素侵入に際して発生する各種特異組織の発生条件を明確にし、特異組織発生メカニズムを解明することと、特異組織を発生させず、鋼中へ炭素、窒素を侵入させる方法の検討が望ましいと考えられる。特に本論文で論じたプラズマ浸炭における侵入炭素濃度に影響を与える因子の解明、およびアンモニア増加法による特異組織発生を伴わない固溶窒素量を増加させるプロセスは、今後の鋼への炭素、窒素侵入逸脱機構の解明および機械的性質に侵入炭素、窒素が及ぼす影響に対する考察に有益な参考になると考えられる。

文献

- (1) B.Prenosil : harterei-Techn.Mitt.,19(1964),31.
- (2) T.Holm : Heat Treatment '73,(1975),125.
- (3) R.Davies,C.G.Smith : Metal Progress,114(1978),40.
- (4) J.Slycke, T,Ericsson : J.Heat Treating,2(1981),3.
- (5) J.Slycke, T,Ericsson : Heat Treatment, '81(1983),185.
- (6) 新美 格,恒川好樹,日比野義博,星野 薫 : 熱処理,24(1984),14.
- (7) 新美 格 : 最新表面処理技術総覧,産業技術サービスセンター,(1987),
1061.
- (8) 恒川好樹,新美 格,星野 薫 : 熱処理, 25(1985),242.
- (9) A.Simon, G.Beck, Lallement : Heat Treatment'76,(1976),51.
- (10) 大友清光、赤沢正久 : 熱処理,19(1979),210.
- (11) K.B.Valentine : Metal Progress,63(1953),97.
- (12) 滝島延雄 : 日本金属学会誌,26(1962),91.
- (13) 沢村 宏 : 鉄と鋼,61(1975),63.
- (14) 井ノ山直哉、川野 豊 : 日本金属学会誌,38(1974),394.
- (15) W.J.Titus : Industrial Heating,54(1987),23.
- (16) W.L.Grube : J. Heat Treating,1(1980),40.
- (17) P.Casadesus, M,Gantois : Vacuum,36(1986),51.
- (18) G.Legge : Industrial Heating,55(1988),26.
- (19) T.Tonchev, V.toshkov, T.Madzarov : Industrial Heating,54(1987),28.
- (20) M.Booth, T.Farrell, R.H.Johnson : Materials & Design,5(1984),139.
- (21) K.B.Valentine : Metal Progress,63(1953),91.
- (22) A.Simon, G.Beck, A.Lallement : Heat Treatment'76,(1976),51.

- (23) Von H.J.Grabke : Ber. Bunsen-Gas. Phys. Chem,72(1968),533.
- (24) 張 博、山本 悟、川野 豊、尾崎良平 : 日本金属学会誌,41(1977),572.
- (25) 谷村 熙、松田公扶 : 日本鉄鋼協会第49回講演大会概要集,P235.
- (26) 末吉秀一、森崎秋登、末永勝郎、田中良平 : 日本金属学会誌,45(1981),
304.
- (27) 末吉秀一、末永勝郎、田中良平 : 日本金属学会誌,49(1985),20.
- (28) L.M.Semenova,M.P.Sidel Kovaskii,A.N.Minkevich : Steel in USSR,2
(1972),483.
- (29) M.Hansen, K.Anderko : Constitution of Binary Alloys, the second ed.,
McGarw-Hill Book Company Inc., (1985), 671.
- (30) 山本 悟,川野 豊,村上陽太郎 : 日本金属学会会報,11,(1972),903.
- (31) 李 鏞河,川野 豊 : 日本金属学会誌,45,(1981),948.
- (32) 藤平昭男 : 日本金属学会誌,44,(1981),6.
- (33) 杉山道夫、岩田均 : 金属材料,17(1977),25.
- (34) 除常及 : Heat Treat. Met(China),(1984),20.
- (35) 米田芳之 : 金属材料,17(1977),39.
- (36) W.L.Grube, J.G.Gay : Metallurgical Transactions A,9A,(1978),1422.
- (37) R.Berneron, H.Michel, M.Gantois : Heat Treatment'79,(1981),45.
- (38) W.Dzieciol, T.J.Law : Industrial Heating,52(1985),16.
- (39) M.Booth, M.Lees, A.M.Staines : Proceedings of Ion Assisted Surface
Treatments, Techniques and Processes,The Metals Society,(1982),23.
- (40) W.L.Grube, D.P.Koistinen : J.Heat Treating,2(1982),211.
- (41) P.Collignon, F.Ribet : Heat Treatment '84(1986),49.
- (42) A.M.Staines, T.Bell, H.W.Bergmann : Heat Treatment '84(1986),48.

- (43) 浦尾亮一,朝日直達：金属表面技術,36(1985),258.
- (44) 高見茂,増田行男：真空,19(1976),188.
- (45) 米田芳之：特殊鋼,27(1978),45.
- (46) 阿久津幸一：工業加熱,24(1989),47.
- (47) 内藤武志：浸炭焼入の実際,日刊工業新聞社,(1979),98.
- (48) O.Kubaschewski & C.B.Alcock：Metallurgical Thermochemistry,
5th Ed.,Pergamon Press,(1979), 378.
- (49) Metals Handbook, 9th Ed.,vol.1(1978),145.
- (50) 奥宮正洋,恒川好樹,新美 格,浜田政彦,間部三千広：日本金属学会誌,
55(1991),981.
- (51) 奥宮正洋, 恒川好樹, 新美 格, 亀田弘之：日本金属学会誌,54(1990),
208.
- (52) 放電ハンドブック：電気学会,(1974),33.
- (53) 柳井久義, 長田穰：集積回路工学(1) プロセス・デバイス技術編,
コロナ社,(1989),130.
- (54) d'Heurle F.M., Ho,P.S.：Interdiffusion and reactions,John Wiley,
(1978),243.
- (55) 奥宮正洋,恒川好樹,新美 格,門谷政幸：金属学会誌,55(1991),1353.
- (56) 室賀 啓,新美 格,恒川好樹,奥宮正洋：金属学会誌,52(1988),495.
- (57) S.H.Verboff：United States Patent 4853046.
- (58) 奥宮正洋,恒川好樹,新美 格,宮原広光,榊原勝利：日本金属学会誌,
56(1992),446.
- (59) 小沼光晴：プラズマと成膜の基礎,日刊工業新聞社,(1986),107.

- (60) T.Naito, H.Ueda, M.Kikuchi : Metallurgical Transactions A,15A(1984),
1431.
- (61) E.J.Mittemeijer : J. Heat Treating,3(1983),114.
- (62) N.Yahata, T.Inukai:Wear,80(1982),89.
- (63) T.B.Cameron, D.E.Diesburg, C.Kim : J. of Metals, 35(1983),37.
- (64) M.C.Pandey, A.K.Mukherjee, D.M.R.Taplin : Metallurgical Transactions
A,15A(1984),1437.
- (65) L.Magnusson, T.Ericsson : Heat Treatment'79,(1981),202.
- (66) 三原健治,木林靖忠,内藤武志 : 熱処理16(1976),342.
- (67) 鮎谷清司、中村 : トヨタ技術,17(1966),293.
- (68) 大内田久、西岡章夫、北村一郎 : 日本機械学会論文集,36(1970),899.
- (69) 大内田久、西岡章夫、早山徹 : 材料,21(1972),733.
- (70) 早山徹 : 日本機械学会論文集,41(1975),721.
- (71) 大和久重雄 : 設計・材料・熱処理,日刊工業新聞社,(1983),116.
- (72) 菊池麟平 : 熱処理10(1970),207.
- (73) 菊池麟平 : 熱処理10(1970),348.
- (74) S.Mocarski : Metal Progress,98(1970),96.
- (75) O.E.Cullen:Canadian Patent No.610554,(1960)

謝辞

本研究のテーマ決定より論文研究の進行並びに論文作成の機会をお与え下さり、絶えず御指導、御鞭撻を賜りました、豊田工業大学教授新美 格先生に心から御礼申し上げると共に、心より感謝いたします。さらに、本研究をまとめる段階で、適切な御助言を賜りました、豊田工業大学教授恒川好樹先生に感謝いたします。

また、論文の作成にあたって、終始暖かい御激励と御鞭撻ならびに御指導を賜りました、名古屋大学教授沖 猛雄先生に心から御礼申し上げ、感謝いたします。さらに、本研究論文の全体構成、内容評価について、有益な御助言を多く賜りました名古屋大学教授坂 公恭先生、同大学教授高井 治先生に深甚なる感謝をいたします。

研究遂行の過程で、文章表現および語学において豊田工業大学元教授北村忠夫先生の、プラズマ工学について同大学助教授野中繁彦先生の、研究の意義について同大学助教授山田陽滋先生の、残留応力、残留オーステナイト測定について同大学講師上野明先生の、X線マイクロアナライザによる炭素、窒素同定および濃度測定について同大学助手今田康夫先生の御助言を頂きました。ここに感謝いたします。

本研究実験用治具および試験片等の作製に当たり適切な御助言および御指導を賜った豊田工業大学実習工場技術職員の皆様に心から感謝の意を表します。

研究内容や諸技術について討論し、協力を重ねてくれた豊田工業大学物性複合工学研究室在籍の受託助手、研究員、院生、学生諸君に謝意を呈します。

本研究は、筆者が豊田工業大学において1985年～1992年の間に行ったものがありますが、その一部は1985年度豊田工業大学特別研究費、1987年度科学研究費補助金（課題番号62750673）、1989年度および1992年度豊田工業大学奨励研究費、1991年度（財）谷川熱技術振興基金研究助成金の援助によって達成されました。ここに感謝の意を表します。