

技術論文



Technical Paper

真空浸炭時の鋼材表層部における結晶粒粗大化挙動に及ぼす AlN 量の影響

安東知洋*¹, 森田敏之*¹, 井上圭介*²

Effect of AlN Content on Grain Growth Behavior at Surface Layer of Steel during Vacuum Carburizing

Tomohiro Ando, Toshiyuki Morita, and Keisuke Inoue

Synopsis

It has been pointed out that grain growth at the surface layer of steel happened more easily during vacuum carburizing than during gas carburizing. In this study, the cause of this grain growth was investigated with a focus on AlN content and the solution of this problem was considered. The results showed that AlN contents of carburized specimens changed at the surface and the AlN contents of vacuum carburized specimens were less than those of gas carburized ones. These changes were due to the relationship between N_2 partial pressure and equilibrium solute N content in steels. It is assumed that lower N_2 partial pressure causes grain growth at the surface during vacuum carburizing. The controlling equilibrium solute N content prevents grain growth at the surface during vacuum carburizing.

1. 緒言

浸炭焼入は代表的な鋼の表面硬化処理であるが、高周波焼入などの他の表面処理と比較して熱処理に長時間を要し短時間化要求が高い。浸炭時間の短縮のためには浸炭温度を高温化し炭素の拡散速度を上げることが有効である。例えば通常の 1203 K 浸炭に対し 1293 K 浸炭ならば浸炭時間は 1/3 になる。しかしながら高温浸炭には浸炭炉の耐久性および結晶粒粗大化の問題があり、普及にはこの問題を解決する必要がある。

このうち浸炭炉の耐久性の問題は、現在主流であるガス浸炭炉がホットウォール構造であることによる。これに対し、近年普及し始めている真空浸炭炉¹⁾はコールドウォール構造を持つため炉の耐久性が向上し 1273 K

以上の高温浸炭を定常的に行えるようになっている。

もう一つの問題である結晶粒粗大化は、一般的には靱性・疲労強度の低下をもたらすと言われている。この結晶粒粗大化は、ピン止め粒子の体積率とサイズに依存するとされ²⁾、AlN、Nb (C, N)、TiC などのピン止め粒子で結晶粒界の移動を阻害することで結晶粒粗大化を抑制する方法が活用されてきた³⁾。しかし、真空浸炭では表層付近のみで結晶粒粗大化が生じやすいことが報告されている^{4), 5)}。このことに対しては嬉野ら⁴⁾の、真空浸炭では表面において C 濃度が繰り返し増減することで Nb (CN) のオストワルド成長が促進され、ピン止め力が低下するとの報告や、藤堂ら⁵⁾の真空浸炭処理の浸炭期中のような高 C 域では C 濃度の上昇に伴って NbC の溶解度が上昇し NbC 量が減少するとの報告がある。

2013 年 5 月 9 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

しかしこれは Nb 添加を行い Nb 炭窒化物で結晶粒界のピン止めを行う場合の見知であり、同様にピン止め粒子として利用される AlN についての報告は見当たらない。

そこで本研究では、Al 添加鋼のガス浸炭と真空浸炭における表層部結晶粒粗大化特性の差異について調査し、得られた見知を元に真空浸炭時の表層部結晶粒粗大化防止対策を検討した。

2. 実験方法

本研究では、主に浸炭処理後の試料の表層部および内部について結晶粒粗大化傾向等を調査した。供試材の化学組成を Table 1 に示す。JIS SCr420 鋼を基本組成として、AlN 量を変化させるため s-Al 量 (Al₂O₃ を形成していない Al 量、以下では単に Al 量と記す) を 0.020, 0.032, 0.048 mass% に変化させている。以下では、それぞれ 20Al 鋼, 35Al 鋼, 50Al 鋼と記す。供試材は高周波誘導炉を用いて真空中で溶解し、50 kg 鋼塊に鑄造した後、1523 K で熱間鍛造し φ 30 mm の丸棒とした。これを 1183 K で焼準した後、φ 25 × 100 mm の円筒形試験片に加工した後、下記条件で浸炭処理した。

Table 1. Chemical composition of steels (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Cr	s-Al	N
20Al	0.20	0.21	0.74	1.15	0.020	0.022
35Al	0.20	0.21	0.75	1.15	0.032	0.021
50Al	0.20	0.21	0.75	1.15	0.048	0.022

理はオリエンタルエンジニアリング(株)製滴注式ガス浸炭炉を用い、滴注液としてメタノール、エンリッチガスとしてプロパンを使用した。工業的に広く利用されている変成式ガス浸炭炉では N₂ 分圧が 40 vol % 程度⁶⁾ であるのに対して、滴注式ガス浸炭炉では通常は雰囲気 N₂ をほとんど含まない。そこで本研究では変成式炉の雰囲気を模擬するため、導入ガス量において N₂ 割合が 40 vol % となるように N₂ ガスを添加した上で表面 C 濃度が狙いの値になるように雰囲気制御した。真空浸炭処理は大同特殊鋼(株)製バッチ式真空浸炭炉 ModulTherm を用い、全圧は一定の 1500 Pa で実施した。浸炭ガスとしてアセチレンを使用し、拡散期等の圧力維持には N₂ ガスを使用した。いずれの浸炭においても表面 C 濃度は 0.70 mass% 狙いとして、昇温・均熱・浸炭・拡散処理が約 14 ks となるように 1273 K で処理後、1123 K に降温し、油冷した。その後、433 K にて 7.2 ks 焼戻し処理した。なお、以後の図中ではガス浸炭は G.C., 真空浸炭は V.C. と記す。

結晶粒観察は試料円周方向の切断面に対して結晶粒現出液 (塩酸 - ドデシルベンゼンスルホンナトリウム - ピクリン酸水溶液) を用いて旧オーステナイト粒界を現出させ光学顕微鏡により行った。AlN の定量は所定の位置から採取した切削屑 (各深さ位置は旋削加工、中心部は φ 5 のドリル加工により採取) について臭素メタノールを用いて抽出した残渣を ICP-AES で分析した。Al, N 量の定量は所定の位置から採取した切削屑を用いてそれぞれ ICP-AES, 燃焼法で行った。固溶 Al, N 量は、AlN 定量値から算出した析出 Al, N 量と Al, N 定量値の差から求めた。

Fig. 1. に浸炭処理の熱処理履歴を示す。ガス浸炭処

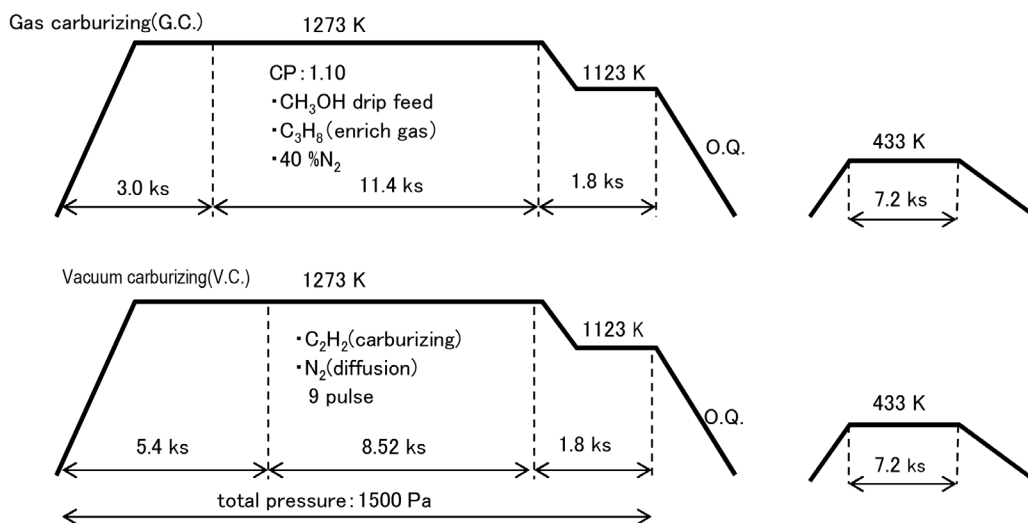


Fig. 1. Heat patterns of gas carburizing treatment and vacuum carburizing treatment.

3. 実験結果

3. 1 浸炭材表面と内部における結晶粒径と AlN 量

Fig. 2 に浸炭前の組織を示す。いずれの鋼種もフェライト-パーライト組織を呈しており、組織サイズ、フェライト面積率は同程度であることから、浸炭中の結晶粒成長挙動に及ぼす浸炭前組織の鋼種間でのバラツキの影響はほとんどないと考えられる。

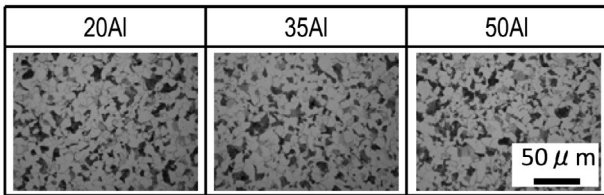


Fig. 2. Optical micrographs of the steels before carburizing.

Fig. 3 にガス浸炭材および真空浸炭材の表層付近および内部（試料中心部）の結晶粒界写真を示す。20Al 材ではいずれも粗大粒、50Al 材ではいずれも細粒となっており、浸炭方法や部位によらず AlN 量が少ないと考えられる低 Al 材ほど粗大になる傾向がある。しかし、35Al 材においては添加 Al 量が同じであるにも関わらず、真空浸炭材の表層部のみで結晶粒の粗大化が観察された。

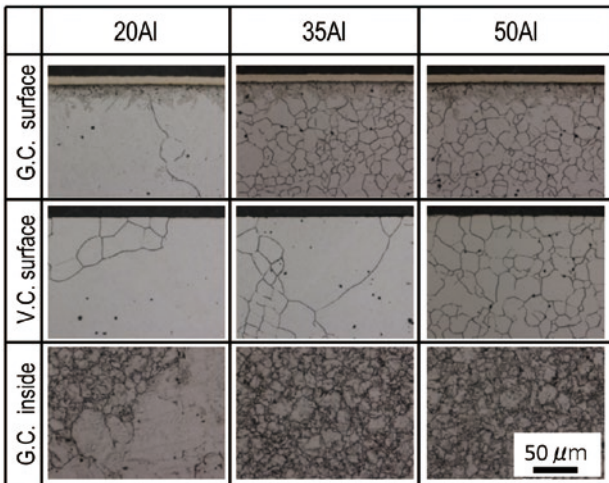


Fig. 3. Optical micrographs of carburized steels.

それぞれの部位における AlN 量を Al 量で整理した結果を Fig. 4 に示す。内部（試料中心部）では Al 量の増加に伴って AlN 量も増加し、処理による量の違いは見られない。一方、表層部（試料表面 ~ 50 μm）の AlN

量は Al 量の増加に伴って増加するものの、いずれの浸炭材においても内部に対して変化している。また、ガス浸炭材と真空浸炭材と比較すると、真空浸炭材の方が少なくなっている。

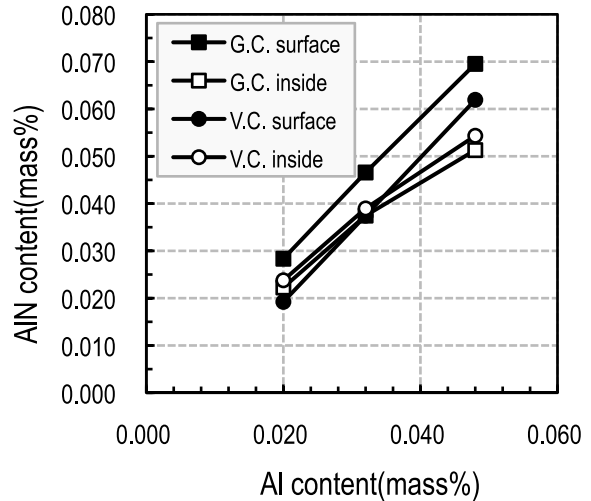


Fig. 4. AlN contents of carburized steels.

結晶粒粗大化におけるピン止めエネルギーは下記式で表されることが知られている²⁾。

$$\Delta G_{pin} \approx \frac{3 \sigma V f_v^{2/3}}{4 \bar{r}} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

ここで、 ΔG_{pin} はピン止めエネルギー、 σ は粒界エネルギー、 V はモル容積、 f_v はピン止め粒子の体積分率、 \bar{r} はピン止め粒子の半径である。本研究では析出物粒径の詳細は未調査であるが、処理条件によらず析出物粒径が同程度であると仮定すると ΔG_{pin} は粒子の体積分率の 2/3 乗に比例して増加する、すなわち AlN 量が多いほど結晶粒粗大化が生じにくいことになる。真空浸炭材ではガス浸炭材よりも AlN 量が少ないことから浸炭処理中の ΔG_{pin} が小さいと推定され、これは真空浸炭材の方がガス浸炭材と比較して表層部で結晶粒が粗大化しやすい傾向と一致する。

4. 考察

4. 1 浸炭表層における AlN 量変化に関する考察

浸炭処理中に材料表層部で AlN 量が増加する原因としては、① AlN の溶解度積の変化、② Al 量の変化、③ N 量の変化が考えられる。

①の溶解度積の変化については、緒言で述べたように、真空浸炭ではガス浸炭と比較して処理中に表層部で高C化することでNbCの析出量が減少することが報告されている⁵⁾。このC濃度の違いの間接的な影響や加熱条件等の違いの影響によりAINの溶解度積が変化している可能性について検討するため、真空浸炭材およびガス浸炭材の表層部および内部のAl, N固溶量を調査した結果をFig. 5に示す。両浸炭材の表層部、内部のいずれもLeslieら⁷⁾の文献値と良く一致している。すなわちAINの溶解度積は処理間で変化しておらず、これはAIN量の変化に影響していない。

Fig. 6に浸炭表面からのAl, N量分布を示す。いずれの浸炭材においてもAl量は表層から内部までほぼ一定の値を示しており、AIN量の変化はAl量の変化が原因ではない。一方、いずれの浸炭材においてもN量は表層で変化しており、脱窒または吸窒していることがわかった。Al量が多い鋼ほど表層N量が多い傾向がある

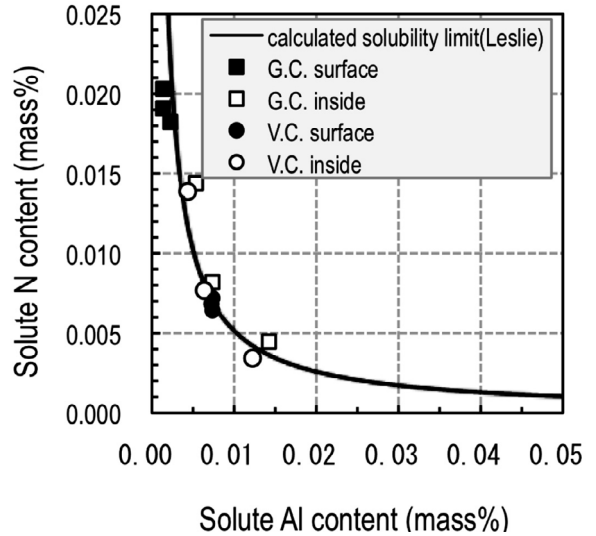


Fig. 5. Relationship between solute N content and solute Al content.

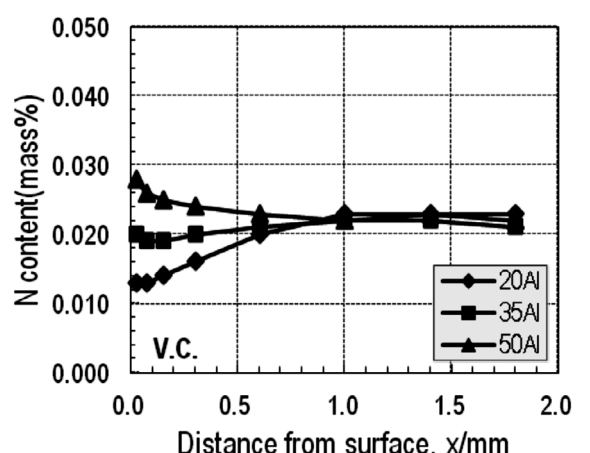
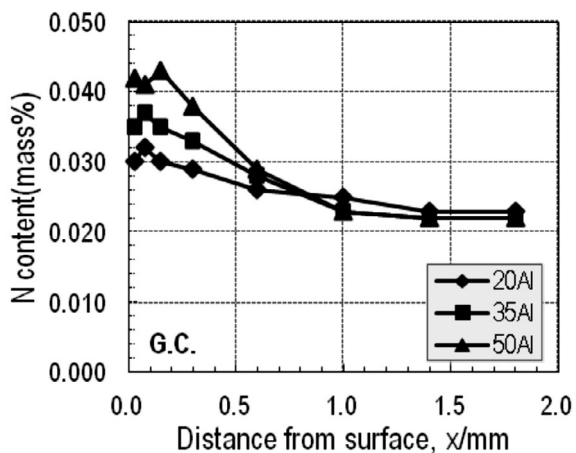
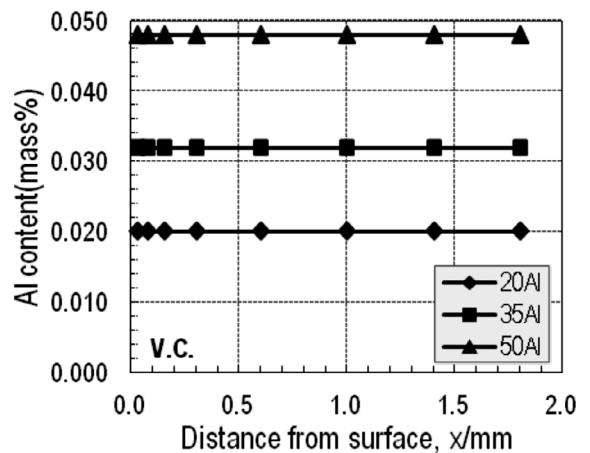
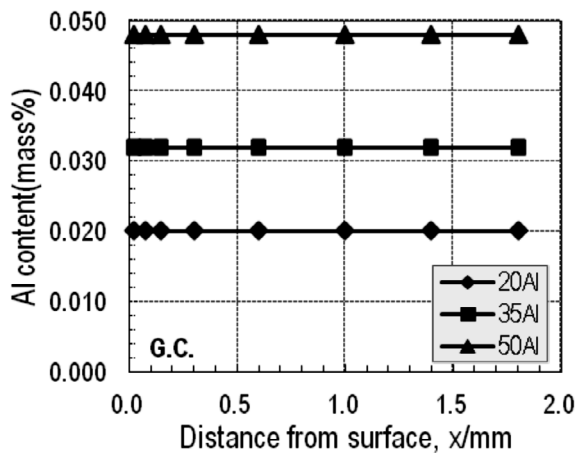


Fig. 6. Al, N profiles in carburized steels.

ため、表層 N 量を Al 量で整理した結果を Fig. 7 に示す。各々の処理毎に表層 N 量は Al 量に比例しており、その傾きは原子分率でおよそ 1:1 となっている。また、同 Al 量で比較すると、N 量はガス浸炭材よりも真空浸炭材の方が少なく、これは前述の AlN 量の傾向と一致する。

Fig. 8 は、Al, N 量および溶解度積の文献値⁷⁾ から AlN 量を計算した結果と前述の AlN 量の実測値を比較した結果を示す。これらはよく一致しており、浸炭表層部での AlN 量の変化は N 量の変化に起因していることが確認された。

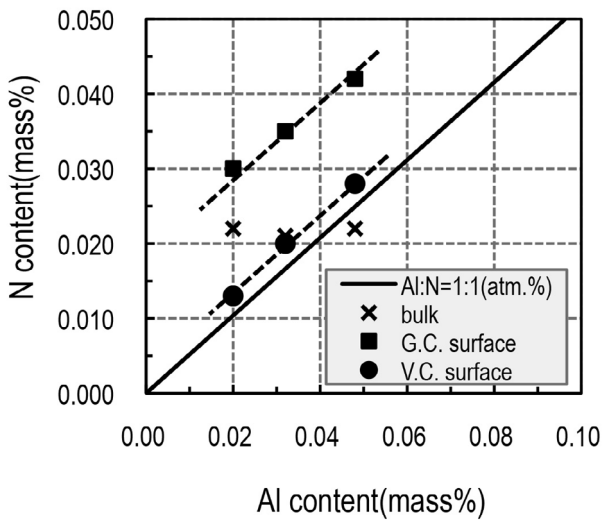


Fig. 7. N contents of carburized steels.

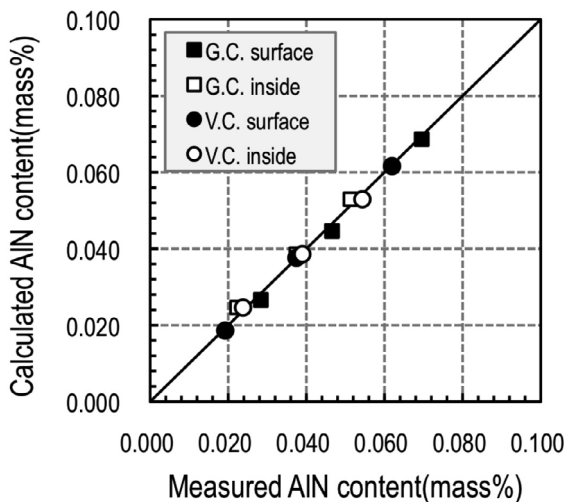


Fig. 8. Relationship between AlN content measured by extraction residue analysis and AlN content calculated.

4. 2 浸炭処理における表層部窒素量の変化

ある Al, N 成分について考えると、Fig. 9 (a) に模式的に示すように AlN の溶解度積線と Al:N=1:1 の線に対して Al, N 量はそれぞれ析出と固溶に分けることができる。Fig.9 (b) は前項でわかった浸炭処理中の鋼材表層部での元素量の変化を模式的に示す。Al 量は変化せずに N 量が Al 量に対して原子分率で 1:1 の傾きの直線になるように変化した結果、固溶 N 量が一致することになる。言い換えるとこれらの全 N 量の変化は固溶 N 量の変化に支配されていると考えられる。

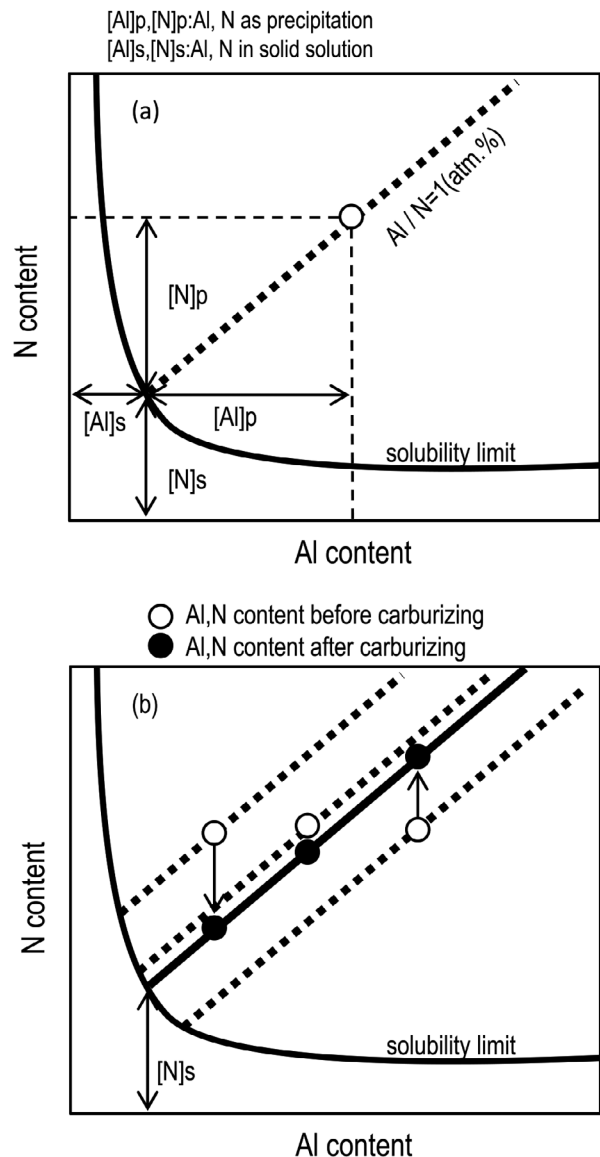


Fig. 9. Schematic diagrams of Al-N solubility map(a) and change in Al, N content during carburizing(b).

鋼中の固溶 N 量は雰囲気中の N₂ 分圧, 温度, 合金元素量の関数として表すことができる^{8), 9)}. 浸炭表層部の成分を 0.70C-0.75MN-1.15Cr, 浸炭温度を 1273 K とすると

$$\log \frac{\%N}{\sqrt{P_{N_2}}} = -1.474$$

となる. ここで, %N は平衡固溶 N 量 (mass%), P_{N₂} は N₂ 分圧 (atm) である. 本研究でのガス浸炭では全圧が 1 atm で N₂ 分圧はその 40 %, 真空浸炭では全圧 1500 Pa ≃ 0.015 atm で拡散期の N₂ 分圧はその 100 % であるため, 固溶 N 量はそれぞれ 0.021 mass%, 0.004 mass% となる. これらの平衡固溶窒素量と溶解度積および原子分率で Al:N=1:1 の直線から平衡 N 量を予想すると Fig. 10 のようになり, 実測値とほぼ一致することが確認された.

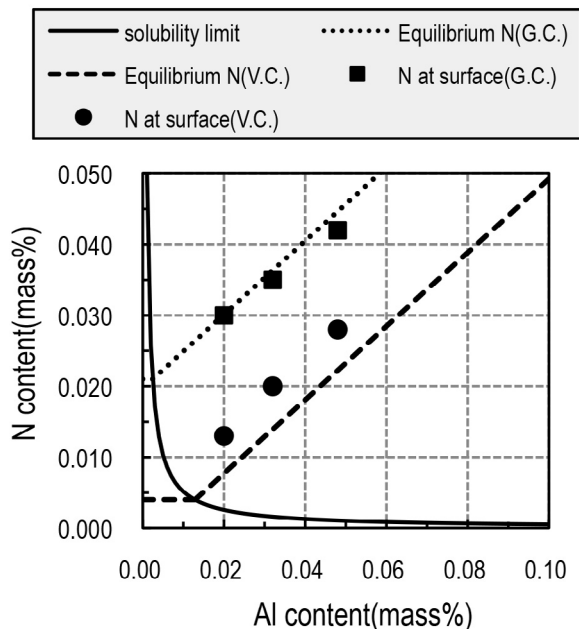


Fig. 10. Comparison of equilibrium N content with measured N content.

これまでの結果から, 浸炭処理雰囲気中の N₂ 分圧は鋼中の平衡固溶 N 量を決定し, これが AlN 析出量すなわち, 結晶粒粗大化に対するピン止め力に影響することが明らかとなった. 真空浸炭ではガス浸炭と比較して N₂ 分圧が低く AlN 析出量が少いため, これが結晶粒粗大化促進の一因となっていると考えられる. なお, 真空浸炭では浸炭期は N₂ ガスを導入していないため N₂ 分圧は 1500 Pa 以下であり, より粗大化しやすい状況にあったと考えられる.

N₂ ガスによる鋼中 N 量の変化は浸炭による C 量の変化と比較して極微量であるため, 浸炭処理においては N₂ ガスは不活性ガスとして扱われてきたが, ピン止め粒子量制御の観点からは重要な役割を果たしていることがわかった.

5. 真空浸炭処理における表層部結晶粒粗大化防止技術

前節で, 真空浸炭では N₂ 分圧が低いことが結晶粒粗大化の一因となり得ることが明らかとなった. そこで, 真空浸炭処理における平衡固溶 N 量を増加させることで, AlN 量つまり結晶粒粗大化に対するピン止め力をガス浸炭同等にすることが可能と考えられる. ただし, N₂ 分圧をガス浸炭と同等の 40 kPa 程度まで上昇させるのは炉の構造や操業条件の点で容易ではない. そこで, 圧力を変化させずに鋼中の N 量を上昇させることが可能な NH₃ の使用を検討した. Fig. 11 に 1273 K にてガス浸炭, 通常真空浸炭および NH₃ を使用して鋼中 N 量をガス浸炭同等に制御した真空浸炭を実施した 35Al 鋼の結晶粒写真を示す. ガス浸炭と比較して通常真空浸炭では結晶粒が粗大化しているのに対して, N 量を制御した真空浸炭材ではガス浸炭と同等に微細に維持できることがわかった.

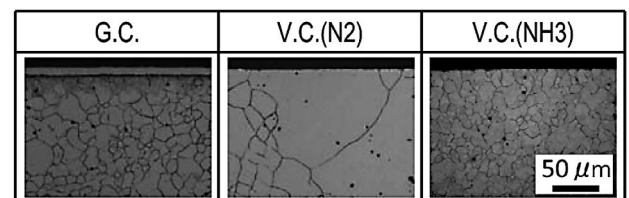


Fig. 11. Optical micrographs of carburized 35Al steel.

6. 結 言

真空浸炭材の表層部における結晶粒粗大化挙動の原因について AlN 量の観点から調査した結果, 以下の結言を得た.

- (1) 浸炭中に鋼材表面では, 雰囲気中の N₂ と平衡する固溶 N 量および添加 Al 量で決まる N 量になるため浸窒, 脱窒が生じる.
- (2) ガス浸炭と比較して真空浸炭では, 雰囲気 N₂ 分圧が低く, 平衡固溶 N 量が低いため, AlN 量も少なくなることが結晶粒粗大化促進の一因と推定される.
- (3) 真空浸炭においても, 雰囲気制御による平衡固溶 N 量上昇により結晶粒粗大化を抑制できる.

(文 献)

- 1) 杉山道生 : 熱処理, **37**(1997), 154.
- 2) T. Nishizawa, I. Ohmura and K. Ishida : Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 950.
- 3) 紅林豊, 中村貞行 : 電気製鋼, **65**(1994), 67.
- 4) 嬉野欣成, 中野修, 福田耕一, 藤原輝元, 福田康弘 : Toyota Tech. Rev. **52**(2002), 84.
- 5) 藤堂尚二, 堀本雅之, 西澤泰二 : 材料とプロセス, **19**(2006), 1221.
- 6) 内藤武志 : 浸炭焼入れの実際, 日刊工業新聞社, 1999, 10.
- 7) W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and W. C. Walton : Trans.ASM, **46**(1954), 1470.
- 8) 盛利貞, 新名恭三, 一瀬英爾, 諸岡明 : 日本金属学会誌, **27**(1963), 49-53.
- 9) 盛利貞, 一瀬英爾, 丹羽康夫, 久我正昭 : 日本金属学会誌, **31**(1967), 887-892.