The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	鋼の真空熱処理と表面の光輝性および表層の性状変化に関する研究
Author(s)	石神, 逸男
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2695
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

鋼の真空熱処理と表面の光輝性
および表層の性状変化に関する研究

昭和58年8月

石　神　逸　男

目　　次

第1章　緒　　論 ---------- 1
1・1　まえがき ---------- 1
1・2　各　　論 ---------- 3
1・2・1　光輝性に及ぼす熱処理前の鋼の表面状態の影響 ---------- 3
1・2・2　各種ステンレス鋼の真空加熱中に起こる諸現象とそれによる光輝性の変化 ---------- 3
1・2・3　油焼入時に起こる鋼表面の汚染とそれによる光輝性の劣化 ---------- 4
1・2・4　真空油焼入れした高速度鋼に現れる白層 ---------- 4
1・2・5　鋼の真空油焼入冷却途上で起こる浸炭現象 ---------- 5
1・2・6　油焼入冷却途上における浸炭現象の焼入温度依存性 ---------- 5
1・2・7　油焼入冷却途上での浸炭現象を防止するための二段冷却法 ---------- 6
1・2・8　浸炭現象に対する臨界焼入温度の鋼の寸法、形状への依存性 ---------- 6
1・2・9　油焼入冷却途上での浸炭現象に対する臨界焼入温度の簡易推定法 ---------- 6
1・3　真空熱処理の一般的な熱処理操作とそこにおける本論文の各章の位置づけ ---------- 7
文　　献 ---------- 9

第2章　光輝性に及ぼす熱処理前の鋼の表面状態の影響 ---------- 11
2・1　緒　　言 ---------- 11
2・2　実験方法 ---------- 11
2・3　実験結果および考察 ---------- 14
2・3・1　付着油脂の影響 ---------- 14

2・3・2　付着酸化物の影響 ---------- 15
2・3・3　加工面の仕上状態の影響 ---------- 17
2・4　シリコン光電池を用いて測定した光輝度についての吟味 ---------- 20
2・5　結　　言 ---------- 21
文　　献 ---------- 21

第3章　各種ステンレス鋼の真空加熱中に起こる諸現象とそれによる光輝性の変化 ---------- 23
3・1　緒　　言 ---------- 23
3・2　実験Ⅰ── 酸化膜の生成、消失の挙動とそれに伴う光輝性の変化 ---------- 23
3・2・1　実験方法 ---------- 23
3・2・2　実験結果 ---------- 24
(1)　SUS 304 の光輝性 ---------- 24
(2)　SUS 347 の光輝性 ---------- 26
(3)　各種ステンレス鋼の光輝性 ---------- 26
3・2・3　考　　察 ---------- 28
(1)　酸化膜の生成、消失の挙動に対する熱力学的検討 ---------- 29
(2)　固溶炭素による酸化膜の還元に対する実験的検討 ---------- 32
3・3　実験Ⅱ── 肌荒れ現象による光輝性の劣化とその防止 ---------- 36
3・3・1　実験方法 ---------- 37
3・3・2　実験結果 ---------- 38
(1)　SUS 304 の表面状態に及ぼす加熱温度の影響 ---------- 38
(2)　SUS 304 の表面状態に及ぼす保持時間の影響 ---------- 43
(3)　SUS 316 の表面状態に及ぼす加熱温度の影響 ---------- 43
(4)　SUS 440C の表面状態に及ぼす加熱温度の影響 ---------- 44
3・3・3　考　　察 ---------- 46

3・4　結　　言 ---------- 51
文　　献 ---------- 53

第4章　油焼入時に起こる鋼表面の汚染とそれによる光輝性の劣化 ---------- 57
4・1　緒　　言 ---------- 57
4・2　実験方法 ---------- 57
4・3　実験結果および考察 ---------- 58
4・3・1　各種焼入冷却剤における光輝性 ---------- 58
4・3・2　SK5の光輝性 ---------- 61
4・3・3　SUS 304の光輝性 ---------- 62
4・3・4　SKH9の光輝性 ---------- 63
4・3・5　各種鋼の光輝性 ---------- 64
4・4　結　　言 ---------- 66
文　　献 ---------- 66

第5章　真空油焼入れした高速度鋼に現れる白層 ---------- 67
5・1　緒　　言 ---------- 67
5・2　実験方法 ---------- 67
5・3　実験結果および考察 ---------- 68
5・3・1　組織観察 ---------- 68
5・3・2　X線回折分析 ---------- 70
5・3・3　EPMA分析 ---------- 72
5・3・4　焼もどし特性 ---------- 75
5・3・5　結果の相互関係についての検討 ---------- 78
5・4　結　　言 ---------- 81
文　　献 ---------- 82

第６章　鋼の真空油焼入冷却途上で起こる浸炭現象 ---------- 85
６・１　緒　　言 ---------- 85
６・２　実験方法 ---------- 85
６・３　実験結果および考察 ---------- 87
６・３・１　浸炭深さと熱処理条件の関係 ---------- 87
６・３・２　熱分解ガス発生量と熱処理条件の関係 ---------- 90
６・３・３　熱分解ガスの分析 ---------- 94
６・３・４　真空油焼入れと従来の油焼入れとの比較 ---------- 95
６・３・５　浸炭深さの数値的検討 ---------- 97
６・３・６　雰囲気から見た高速度鋼の浸炭の可能性 ---------- 98
６・４　結　　言 ---------- 99
文　　献 ---------- 99

第７章　油焼入冷却途上における浸炭現象の焼入温度依存性 ---------- 101
７・１　緒　　言 ---------- 101
７・２　油焼入冷却過程と浸炭現象の対応 ---------- 101
７・３　冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式 ---------- 103
７・４　解析に用いたデータおよびその決定方法 ---------- 104
７・４・１　冷却曲線 $T = f(t)$ ---------- 104
７・４・２　焼入温度 T_q 、浸炭開始温度 T_{cs} 、浸炭終了温度 T_{cf} の関係 ---------- 106
７・４・３　炭素の拡散係数 $D(T)$ ---------- 108
７・４・４　表面炭素濃度 C_s および浸炭深さ X の位置での炭素濃度 C_x ---------- 108
７・５　計算方法および計算結果と実験結果の比較 ---------- 109
７・６　計算過程で求められた諸パラメータの値の妥当性 ---------- 111
７・６・１　寸法因子 n ---------- 111

7・6・2　浸炭開始温度T_{cs} ---------- 112
7・6・3　浸炭終了温度T_{cf} ---------- 113
7・7　浸炭現象に及ぼす諸因子の影響 ---------- 113
7・7・1　浸炭開始温度T_{cs}および浸炭終了温度T_{cf} ---------- 113
7・7・2　蒸気膜段階での冷却速度k_v ---------- 114
7・8　結　　言 ---------- 115
記　　号 ---------- 115
文　　献 ---------- 116

第8章　油焼入冷却途上での浸炭現象を防止するための二段冷却法 ---------- 119
8・1　緒　　言 ---------- 119
8・2　二段冷却法の原理 ---------- 119
8・3　実験方法 ---------- 120
8・4　実験結果および考察 ---------- 121
8・4・1　SUS 304の固溶化熱処理における二段冷却法の有効性 ---------- 121
(1)　光輝性 ---------- 121
(2)　組織解析 ---------- 123
(3)　耐食性 ---------- 125
(4)　冷却速度 ---------- 126
8・4・2　工業用真空焼入炉への適応性 ---------- 127
8・5　結　　言 ---------- 128
文　　献 ---------- 129

第9章　浸炭現象に対する臨界焼入温度の鋼の寸法、形状への依存性 ---------- 131
9・1　緒　　言 ---------- 131
9・2　基礎式 ---------- 131
9・3　解析方法および解析結果と実験結果の比較 ---------- 133

9・3・1　浸炭深さXと試片の（体積／表面積）V／Sの関係 ---------- 133
9・3・2　臨界焼入温度T_{qc}と試片の（体積／表面積）V／S
の関係 ---------- 135
9・4　考　　察 ---------- 136
9・4・1　寸法因子n′の値の妥当性 ---------- 136
9・4・2　臨界焼入温度の試片寸法、形状への依存性 ---------- 137
9・4・3　他種鋼の臨界焼入温度の推定に対する適用性 ---------- 138
9・5　結　　言 ---------- 139
記　　号 ---------- 140
文　　献 ---------- 140

第10章　油焼入冷却途上での浸炭現象に対する臨界焼入温度の簡易
推定法 ---------- 143
10・1　緒　　言 ---------- 143
10・2　実験方法 ---------- 143
10・3　実験結果および考察 ---------- 145
10・3・1　浸炭現象に関する諸特性の定式化 ---------- 145
(1)　浸炭終了温度T_{cf} ---------- 146
(2)　浸炭開始温度T_{cs} ---------- 146
(3)　臨界焼入温度T_{qc} ---------- 148
10・3・2　臨界焼入温度T_{qc}と試片の（体積／表面積）V／Sの
関係における厳密法と簡易法の比較 ---------- 150
10・4　結　　言 ---------- 151
文　　献 ---------- 152

第11章　総　　括 ---------- 155

付 録 Ⅰ　真空油焼入れにより生成した白層を有する高速度鋼の耐摩耗性 ---------- 163
付 録 Ⅱ　減圧下における鉱油の焼入冷却能 ---------- 179
付 録 Ⅲ　減圧下における真空熱処理用焼入油の冷却能 ---------- 189

謝　　辞 ---------- 195

第1章　緒　　論

1.1　まえがき

鋼を炉気ガス中あるいは真空中で熱処理することにより、表面の高温酸化および脱炭を防止し、表面光輝状態を保持することを光輝熱処理と呼ぶ。光輝熱処理が工業的に利用されたのは、1890年ごろに木炭発生炉で窒素、水素、一酸化炭素の混合炉気ガスを作り、帯鋼や鋼線に対して光輝焼なましが行われたのが最初と言われる。それ以来、著しい発展を続け現在に至っている。しかしながら炉気ガスを用いた光輝熱処理の原理は基本的にはガスと鋼表面の反応を制御することにあり、その反応がガス組成のみならず、ガスの流動状態、鋼種、処理温度、処理時間など多くの因子に強く影響されるため[(1)(2)]、その制御には複雑な取り扱いを強いられる。さらに実際操業においては炉壁からの放出ガスや処理材に付着した油分の熱分解ガスなどにより炉気ガスの保護性が損なわれることも多い。また一方では廃ガスによる大気汚染、炉気ガスの爆発の危険性など品質管理以外の幾多の問題をも抱えている。これらのことは、炉気ガスを雰囲気とする限り、宿命的な欠陥であると言わざるを得ない。

近年、このような炉気ガスに対して真空を保護雰囲気とする真空熱処理法が、宇宙産業の進展に伴う各種真空関連技術の発達といった技術的背景を得て、また大気汚染などの公害の発生防止といった社会的要請に極めて有効に対応しうる技術として急速に普急してきた[(3)(4)]。真空熱処理に属する技術としては真空焼なまし、真空焼ならし、真空焼もどし、真空焼入れなどがあるが、とくに焼入れについては冷却方法の技術的困難性に基因して実用化が立遅れ、1960年代にようやく開発に着手された。真空熱処理法の長所としては、先に述べた炉気ガス法の欠点を完全に解消できることのほかに、鋼表面の光輝性が極めて良好で、かつ熱処理歪みが少ないために後加工を全く必要としないなど数多くのことが挙げられている[(5)]。これらのことは熱処理を手掛ける者にとっては非常な朗報であるが、それにもかかわらずそれらのことがとかく現象論的に報じられている場合が多く、その発展の糧ともなるべき基礎的研究はほとんど見当たらないのが現状である。

ところで真空熱処理の第一の目的は表面の光輝性に優れ、かつ表層の性状変化のない鋼を得ることにある。一方、真空熱処理の対象とする鋼種はほとんどが高合金鋼である。その理由は、合金元素の多くは反応性に富んでおり、炉気ガス法では反応

の制御が困難であること、真空炉は高合金鋼の必要とする高温が比較的容易に得られること、さらには真空熱処理の設備がかなり高価なものであるために、必然的に熱処理付加価値の高い鋼、つまり高合金鋼が選ばれていることなどにある。

以上のような状況を背景として、本研究では、主として真空熱処理した高合金鋼について、表面の光輝性と表層の性状変化に注目しつつ、それらに及ぼす諸現象ならびに諸因子の影響を一連の熱処理工程、すなわち鋼の熱処理前、加熱中、焼入冷却中の各過程に沿って系統的に把握、整理するとともに、それらの因果関係を究明した。そしてそのうえで真空熱処理の光輝熱処理としての十分な機能を引き出さんがための総括的な知見を得ようとした。具体的には、まずSUS 304について熱処理前の表面の付着油脂、付着酸化物、表面あらさが熱処理後の光輝性に及ぼす影響を調べ、加熱雰囲気としての真空の効果を検討した(1*)。つぎに各種ステンレス鋼の昇温および保持加熱中に起こる酸化膜の生成、消失の挙動とそれに伴う光輝性の変化について、理論と実験の両面から検討を加え、各鋼における無酸化加熱の条件の設定方法を明らかにした(2*)(3*)。さらに各種ステンレス鋼の高温加熱による肌荒れとそれに基因した光輝性の劣化に関して、肌荒れを形態別に分類し、各々の形成原因を解明するとともに、それらの防止策を明らかにした(4*)。一方、焼入冷却剤による鋼表面の着色に関連して、SUS 304とSKH 9の真空油焼入れでは、過去に報告例のない汚染形態による光輝性の劣化が起こることを見出だした(1*)(5*)。そしてその現象の焼入温度への依存性を明示した。さらに真空油焼入れで表面汚染を生じたSKH 9の焼もどし後の表層には白色層（白層と呼ぶ）が現れることを見出だし、そのうえで組織上の特質、ならびに生成原因を明らかにした(6*)。また白層の生成機構に関連し、油焼入冷却途上で瞬時にして起こる浸炭現象の存在を知るとともに、その機構および生起条件を解明した(7*)。そして冷却途上における鋼への浸炭現象を表す拡散方程式、ならびにその解析に必要な諸関係式を導出し、その解析方法を示すとともに、浸炭現象の焼入温度依存性について解析を行い、計算値と実測値の定量的な比較を通してその妥当性を立証した(8*)。それによって浸炭現象を決定づける各因子間の定量的な関係を明確にした。一方、SUS 304の油焼入冷却途上での浸炭による表層の変質について、組織と耐食性の面から検討を加え、それらの因果関係を解明したうえで、浸炭を防止するための焼入方法（二段冷却法）を考案し、その有効性を実証した(5*)。さらに二段冷却法を実施するに当たって、あらかじめ知って

おく必要があるパラメータ、すなわち浸炭が起こるか否かの臨界の焼入温度の値を任意の焼入条件において、かなり厳密に算出する方法を確立した[9*]。さらにこの解析方法の簡易化をはかるために、同解析を行うときに必要となる諸パラメータに対する回帰推定式を求めるとともに、その精度が実用的に十分満足しうるものであることを明らかにした[9*]。これによって各種焼入工程での臨界焼入温度の迅速な予知が可能となり、二段冷却法の実用性を飛躍的に向上させることができた。

つぎに、各章の内容について、もう少し詳しく述べておく。

1・2　各　　論

1・2・1　光輝性に及ぼす熱処理前の鋼の表面状態の影響（第2章）

ここでは、熱処理後の光輝性を優れたものとするための鋼表面の前調整に関して、実用的な観点からの資料集収を意図した。

すなわち、SUS 304における付着油脂（2・3・1項）、付着酸化物（2・3・2項）、加工面あらさ（2・3・3項）が光輝性に及ぼす影響を、加熱雰囲気としての真空が持っている効果と関連づけて検討した。また本研究で測定された光輝度の内容を簡単に吟味しておいた（2・4節）。

1・2・2　各種ステンレス鋼の真空加熱中に起こる諸現象とそれによる光輝性の変化（第3章）

ここでは、ステンレス鋼を加熱昇温するときに、低温から高温となるにしたがって、酸化膜の生成、消失現象および肌荒れ現象が起こり、それによって光輝性が著しく変化することを見出だすとともに、それぞれの現象の原因ならびに機構について検討を加えた。

すなわち、酸化膜の消失機構について、消失の原因が鋼中の固溶炭素による直接還元であると考え、それに立脚して熱力学的解析を行うことにより、実験結果の解釈を試みた（3・2・3項(1)）。さらにこの機構を支持する幾つかの実験事実を提示したうえで、各種ステンレス鋼における無酸化加熱条件を設定する際の尺度となるパラメータを与えた（3・2・3項(2)）。

一方、肌荒れ現象に関連して、真空加熱しても肌荒れを生じない試料調整法を考案し、同一条件の加熱で得られた肌荒れのある試片と肌荒れのない試片とについて、

光輝度、表面あらさ、表面形態、組織、および表面組成における相違点を明確にした（３・３・２項）。そして肌荒れを微視的な形態的特徴に従って類別し、それぞれが光輝性の劣化に寄与する度合いを定性的に評価するとともに、肌荒れの形成原因を個別に考察し、肌荒れの防止策あるいは抑制策を究明した（３・３・３項）。

１・２・３　油焼入時に起こる鋼表面の汚染とそれによる光輝性の劣化（第４章）

ここでは、加熱中の光輝状態を焼入後もそのまま維持しうる焼入冷却剤を見出だすことを目的として、各種の焼入冷却剤に焼入れした鋼の光輝性を調べ、光輝焼入冷却剤としての適性を検討した。

すなわち、SUS 304を各種冷却剤に焼入れした結果（４・３・１項）と他の研究報告を参考にして、有望な冷却剤として焼入油に狙いを絞り、SK5, SUS 304 およびSKH９の焼入実験を実施した（４・３・２項～４・３・４項）。まず、焼入油を選択するに当たっての基準を確認しておいた（４・３・２項）。一方、SUS 304 とSKH9の油焼入れにおいて、これまでの報告とは全く異質な汚染形態が現れることを知るとともに（４・３・３項および４・３・４項）、その現象の焼入温度依存性を明示した（４・３・５項）。

１・２・４　真空油焼入れした高速度鋼に現れる白層（第５章）

ここでは、真空油焼入れで表面汚染が起こったSKH９の焼もどし後の表層には厚さ数十μmの白色層が生成していることを指摘するとともに、その生成原因について検討を加えた。

すなわち、組織観察（５・３・１項）、X線回折分析（５・３・２項）、およびEPMA分析（５・３・３項）によってその組織特性を明確にしたうえで、白層の焼もどし特性、ならびにそれに関与する因子を明らかにした（５・３・４項）。そして得られた諸結果の相互関係に対する検討を通じて、白層の生成原因を究明した（５・３・５項）。

なお、白層の存在によって特異な摩耗挙動を示す事実も明らかにしたが、それについては本論文の最後に付録Ｉとして記述した[10*]。

1・2・5　鋼の真空油焼入冷却途上で起こる浸炭現象（第6章）

ここでは、白層の生成原因に関連して、油中の焼入冷却途上における浸炭現象の存在を見出だすとともに、その機構を考察し、それに基づいて、白層の生成挙動と熱処理条件の因果関係を解明した。

すなわち、純鉄の油焼入れによって浸炭層の生成を確認し、その浸炭深さと熱処理条件（焼入温度、試片の寸法・形状、焼入時の圧力、加熱保持時間）の関係を調べた（6・3・1項）。また焼入冷却中に発生する焼入油の熱分解ガスについて、発生量と熱処理条件の関係を調べ（6・3・2項）、同時にガス組成の分析を行った（6・3・3項）。そして従来の油焼入れとの比較により、浸炭の生起条件を提示し、各種の鋼における浸炭の可能性を論議した（6・3・4項)。一方、浸炭深さに対する簡単な計算（6・3・5項）、および高速度鋼における浸炭の状況に関する考察（6・3・6項）を行い、浸炭の機構をより一層明確なものとした。

1・2・6　油焼入冷却途上で起こる浸炭現象の焼入温度依存性（第7章）

ここでは、焼入冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式を導くとともに、純鉄試片を焼入れしたときの浸炭現象について、その焼入温度依存性に対する解析を行った。そして、解析結果と実験結果の比較を通じてその妥当性を立証し、そのうえで浸炭現象を決定づける各因子間の関係を定量的に把握した。

すなわち、まず、浸炭現象と油焼入冷却過程の対応を明確にし、同時に浸炭に関与する諸パラメータを定義した（7・2節）。つぎに、連続冷却中においては拡散係数が時間の関数であると考え、また鋼中の炭素拡散を律速段階と仮定して、冷却中の浸炭を表す拡散方程式を導出した（7・3節）。さらに、パラメータ間の関係式を導き、また解析に必要なデータ、およびそれらの決定方法を示した（7・4節）。そして純鉄試片を油焼入れしたときの浸炭深さと焼入温度の関係に対する解析手順を示すとともに、計算値と実測値の定量的な比較を通して、本解析法の適応性を立証した（7・5節）。一方、解析によって得られた諸パラメータの値の妥当性を吟味したうえで（7・6節）、浸炭現象に及ぼす諸因子の影響を検討し、浸炭を防止するに当たっての指針を与えた（7・7節）。

1・2・7　油焼入冷却途上での浸炭現象を防止するための二段冷却法（第8章）

ここでは、第7章の結果に基づいて、冷却途中での浸炭を防止するための焼入方法を考案し、それをSUS 304の固溶化熱処理に適用することによって、その有効性ならびに実用性を明らかにした。

すなわち、まず、8・2節で防止方法（二段冷却法）の原理を述べた。そして二段冷却、および油焼入れしたSUS 304について、光輝度測定、組織解析、耐食試験を行い、それらの結果を比較することにより、二段冷却法の有効性を確かめた（8・4・1項）。そのうえで、冷却速度の比較、および工業用真空熱処理炉を用いた実地試験を通して、その実用性を明示した（8・4・2項）。

1・2・8　浸炭現象に対する臨界焼入温度の鋼の寸法、形状への依存性（第9章）

ここでは、第8章で提案した二段冷却法を実施するに当たって、あらかじめ知っておく必要があるパラメータ、すなわち油焼入れにおいて浸炭が起こるか否かの臨界の焼入温度を、任意の焼入条件に対して算出する方法を示し、それによって計算した結果を実験結果と比較することにより、その妥当性を明らかにした。

すなわち、まず、第7章で述べた解析理論に冷却母曲線の原理を導入し、より一般性のある理論に拡張した（9・2節）。そして純鉄試片を油焼入れしたときの浸炭深さと試片の（体積／表面積）との関係に対する解析手順を示すとともに、それによって得られた結果を実験結果と比較し、その適応性を立証した（9・3・1項）。そのうえで、臨界焼入温度と試片の（体積／表面積）との関係を算出する方法を示すと同時に、その計算値と実測値との比較を行い、その優れた一致性を明示した（9・3・2項）。一方、本解析法の他種鋼への適用性、ならびに解析によって得られた寸法因子の値の妥当性などについて検討を加えた（9・4節）。

1・2・9　油焼入冷却途上での浸炭現象に対する臨界焼入温度の簡易推定法（第10章）

ここでは、任意の焼入条件における臨界焼入温度を知るのに、第7章および第9章で述べたような解析を行わずとも、迅速かつ簡単に推定する方法を確立した。

すなわち、11種類の典型的な焼入油について、純鉄試片の焼入実験を実施し、そ

れに対して、第７章ならびに第９章に示した解析を行い、浸炭現象に関する各パラメータの値を決定した。一方、銀試片法（ＪＩＳ Ｋ 2242）に従い、焼入油の冷却特性値を測定した。そして、浸炭に関する各パラメータと焼入油の諸冷却特性との関係を回帰分析によって定式化した（10・３・１項）。そのうえで、臨界焼入温度と試片の（体積／表面積）との関係を簡単に推定しうる方法を示すとともに、その方法と第９章に述べた方法とで計算した結果を比較し、その精度を検証した（10・・３・２項）。

１・３　真空熱処理の一般的な熱処理操作とそこにおける本論文の各章の位置づけ

まず、本論文の第４章、第５章および第８章における各実験の一部にも使用された工業用真空熱処理炉（中外炉工業㈱製、ＶＩＢＯ 452型）の概略をＦｉｇ．１・１ にに示す。また代表的な熱処理線図の一例をＦｉｇ．１・２ に示す。 炉本体は加熱室と油焼入室の２室から構成されており、両者は中間扉によって完全に隔離されている。あらかじめ脱脂、 洗浄などの前処理を施した処理品を加熱室へ挿入し、その後炉内の排気を行う。排気系には、加熱室に対しては油拡散ポンプと油回転ポンプ、油焼入室に対しては油回転ポンプが使用されており、到達真空度は前者で 2.66×10^{-3} Pa，後者で 1.33Ｐａである。 所定の真空度に達した後、昇温を開始するが、蒸発による脱元素を防止するために、不活性ガスを間けつ的に流入させて、真空度を調節することができる。加熱室は、ステンレス鋼製の箱型容器にセラミックファイバーと純Moの板を順に積層、内張りし、炉内に懸垂してある。発熱体には成型黒鉛捧を使用し、加熱室内の上下面からの輻射加熱により、1600Kまで昇温できる。加熱室の有効寸法は幅 400㎜、奥行 500㎜、高さ 200 ㎜ である。バスケットと炉床の材質は、それぞれ 35Ｎｉ － 20Ｃｒ 合金鋼と Mo 基合金（Ｔｉ，Ｚｒ＜１mass％）である。本炉の昇温特性および加熱特性については、すでに著者の共同研究者らによって報告されている[(6)]。さて、加熱終了後の冷却は、炉中冷却、ガス冷却、および油焼入れのいずれも可能であり、一部はそれらを組み合わせて行うことができる。ガス冷却は、不活性ガス（通常は窒素ガス）を炉内に導入し、加熱室上方に設置した撹拌機で強制循環させることにより、処理品と加熱室を一体として冷却を行う。一方、油焼入れは、不活性ガスが強制循環される間に、中間扉を開き、処理品を油焼入室へ搬送し、撹拌された油中に浸漬して行う。焼入開始から油中浸漬まで約15秒を要する。ここで

特筆しておくべきことは、不活性ガスは炉内圧力が大気圧（101.1 kPa）より若干低い86.5kPaに昇圧するまで導入されるが、処理品が油中に浸漬されるのは、その昇圧途中であって、決して大気圧下ではないという事実である。したがって真空熱処理用焼入油の具備すべき性質のうち、単なる光輝焼入油と根本的に異なる点は、その冷却能が減圧下においても優れたものでなくてはならないということである。そのことに関して行った研究の結果は、本論文の最後に付録として示しておいた[11*][12*]。そこでは、焼入冷却過程の減圧下における挙動を明らかにするとともに、冷却能の観点から見た真空熱処理用焼入油の適性を評価するためのパラメータを与えた。

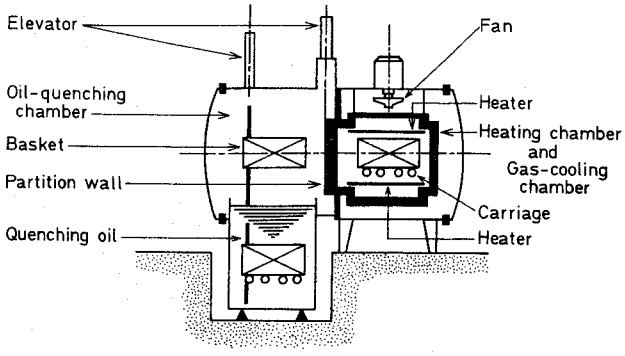


Fig. 1•1 Schematic representation of a vacuum heat treatment furnace.

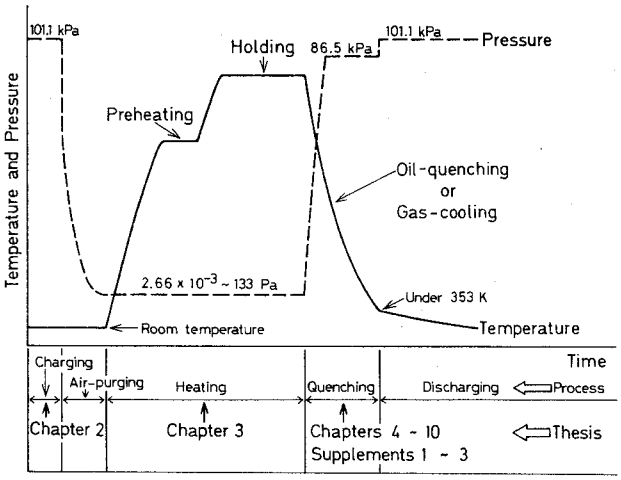


Fig. 1•2 Schematic diagram of vacuum heat treating process.

ところで、最近になって、ガス冷却の冷却速度を増大することを目的として、ガス冷却室を加熱室とは別に設けたり、あるいは大気圧以上に加圧して冷却するなどの変革が見られつつあるけれども[7]、基本的には、以上述べたことが、現在の真空熱処理における炉の構造、ならびに熱処理操作を代表するものと言ってよい。本研究は、鋼表面の光輝性と鋼表層の性状変化に関し、一連の熱処理操作における各過程に沿って検討を加えてきたものであるが、本論文の構成を把握するための一助として、本論文での各章がそれぞれ熱処理のどの過程での現象を取り扱ったかを、Fig．1・2 に対応させて示しておく。

文　献

(1) 河上益夫：日本金属学会会報，**2**（1963），318；**2**（1963），385；**2**（1963），498.

(2) R. W. Gurry : Trans. AIME, **188**（1950），671.

(3) R. W. Reynoldson and K. C. Harris : Iron Steel, Special Issue,（1970），27.

(4) H. F. Brennan : Metallurgia, **79**（1969），139；**79**（1969），193.

(5) 中村勝郎：熱処理，**11**（1971），263.

(6) 綱沢栄二，山中久彦，中村　衛：大阪府立工業奨励館報告，**55**（1971），1.

(7) 中村勝朗：熱処理，**21**（1981），39.

(1*) 石神逸男，綱沢栄二，山中久彦：真空，**22**（1979），137.

(2*) 石神逸男，綱沢栄二，山中久彦：日本金属学会誌，**43**（1979），392.

(3*) I. Ishigami, E. Tsunasawa and K. Yamanaka : Trans. JIM, **22**（1981），337.

(4*) 石神逸男，綱沢栄二，山中久彦：日本金属学会誌，**45**（1981），1318.

(5*) 石神逸男，綱沢栄二，山中久彦：日本金属学会誌，**46**（1982），1168.

(6*) 石神逸男，中村　衛，山中久彦：日本金属学会誌，**40**（1976），61.

(7*) 石神逸男，山中久彦：日本金属学会誌，**40**（1976），69.

(8*) 石神逸男，綱沢栄二，山中久彦：日本金属学会誌，**46**（1982），1174.

(9*) 石神逸男，綱沢栄二，山中久彦：日本金属学会誌，**47**（1983），314.

(10*) 石神逸男，山中久彦：日本金属学会誌，**41**（1977），639.

(11*) 石神逸男，中村　衛，山中久彦：大阪府立工業奨励館報告，**56**（1972），50.

(12*) 石神逸男，中村　衛，山中久彦：大阪府立工業奨励館報告，**57**（1972），24.

第２章　光輝性に及ぼす熱処理前の鋼の表面状態の影響

２・１　緒　　言

熱処理に供される品物は、それまでに様々な加工工程を経てきており、当然その表面は各工程での履歴を残した状態となっている。例えば、機械加工時の切削油や潤滑油が付着していたり、機械加工後、熱処理を行うまでの発錆を防止するために、防錆油や水溶性防錆剤が塗布されたりしている。また熱間加工や中間焼なましなどの工程で生成した酸化膜が残っている場合もある。そのような品物をそのまま熱処理すると、しばしば品質不良の原因となる。したがって、通常は熱処理の前工程として、付着油脂や酸化膜を除去するために、有機溶剤脱脂、アルカリ脱脂、乳剤脱脂、あるいは酸洗い、ショットブラストなどの前処理が施される[(1)(2)]。とくに炉気ガスによる光輝熱処理では、前処理の良否がその成否に大きくかかってくる。しかしながら、複雑な形状の品物では、完全な前処理を行うことが技術的に困難な場合も多い。一方、真空加熱には表面に付着した不純物の除去作用があり、すでにその効果は工業的な表面処理法としても利用されている[(3)]。

本章では、鋼の熱処理前の表面状態が、熱処理後の光輝性にいかなる影響を及ぼすかを調べるとともに、次章以下の研究を進めるに当たって、加熱雰囲気としての真空が持つ効果を大略的に把握しておくことを目的とした。すなわち鋼の表面状態を代表する因子として(i)付着油脂、(ii)生成酸化膜、(iii)加工面のあらさを取り上げて検討した。とくに(iii)については、真空熱処理は、本来それ自身が最終工程となるべきものであり、熱処理後の仕上加工は行わないのを前提としていることを考慮して、調査の対象に加えた。

２・２　実験方法

試料は市販の SUS 304 を用いた。その化学組成を Table ２・１に示す。この鋼種を選んだ理由は、上記の各調査項目と対応して、(i)付着油脂によるわずかな浸炭で

Table ２・１ Chemical composition of SUS 304 used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.04	0.64	1.62	0.02	0.007	9.0	18.4	0.08	0.02

も著しい材質劣化が起こること、(ii)酸化膜がかなり安定であること、(iii)切削、プレス、鍛造など広範な加工法が適用されていること、などのためである。試料の調整は、調べる目的に応じて、次のように行った。(i)付着油脂の影響：5×25×0.25㎜の試片をバフ研摩（0.3 μm 粒度のアルミナ剤使用）後、Table 2・2に示すような各種の油脂を付着させた。油脂は、実際に前工程で使われる切削油（№1～3）および中間防錆油（№4）、熱処理作業時に付着する可能性がある焼入油のベースとなる鉱油（№5～8）、あるいは光輝マルテンパー油（№9）のほかに、規格市販品の油（№10～12）を用いた。油脂の塗布は、試片を、極圧切削油と水溶性切削

Table 2・2 Oils used for surface preparation.

№	Name	Properties and remarks	
1	Extreme pressure cutting oil	Chlorinate type ; B 102 (JIS K 2241) ; light oil base	
2	Soluble cutting oil	Polyalkylene glycol + Amine (a little) ; W 21 (JIS K 2241)	
3	Unsoluble cutting oil	Sulfonate type ; A 220 (JIS K 2241)	
4	Rust preventive oil	60−Spindle oil ; Rust preventive = 8 : 1 (weight ratio)	
		Flash point (K)	Viscosity ($/10^{-6}$ $m^2 S^{-1}$)
5	Mineral oil A	463	20.85 (313 K)
6	Mineral oil B	455	21.35 (313 K)
7	Mineral oil C	521	92.31 (313 K)
8	Mineral oil D	535	287.64 (313 K)
9	Bright martemper oil	569	398.40 (313 K)
10	Liquid paraffin	421	15.43 (313 K)
11	Rape seed oil	570	45.09 (313 K)
12	Dioctyl phtalate	492	——

油は原液に、他は石油ベンゼンと油脂が5：1（容積比）の混液に浸漬、引き上げして行った。(ii)付着酸化物の影響：5×25×1㎜の試片をバフ研摩後、973Kと1173Kでいずれも大気中で1.8 ks 保持し、酸化させた。前者は光沢のある青色、後者はくすんだ緑茶色を呈していた。(iii)加工面あらさの影響：17×25×2㎜ の試片をバフ研摩後、各粒度のエメリー紙（丸本工業㈱製）で表面傷をつけ、その後アセトン中で超音波洗浄を行った。

熱処理にはFig. 2・1に示すような竪型の外熱式真空熱処理炉を用いた。炉心

管は内径35㎜、長さ1mの高純度アルミナ管で、炉長は30cmである。排気系には油回転ポンプと油拡散ポンプを併用した。試片を取り付けた軟鋼製の支持棒を電極に張り渡したヒューズ（ステンレス鋼細線）に吊した後、加熱室を排気する。所定の真空度に達してから、昇温、加熱を行い、その後ヒューズを溶断して試片を落下させ、冷却を行う。この装置では、各種の焼入冷却剤を使用することができるが、本実験では、冷却剤による試片表面の着色、汚染[(4)〜(6)]を防止するため、炉心管下方の水冷部に設置した軟鋼板上に試片を落下させ、真空中で自然冷却する方法を採用した。この方法によると、加熱中の表面状態をほぼそのまま室温まで持ち来たすことができる。なお、昇温開始から保持温度1223、1273、1323、1373、1423Kまでの所要時間は、それぞれ2.3、2.7、3.1、3.7、4.3ksであった。また、本実験での真空度はすべて1.33Paとした。

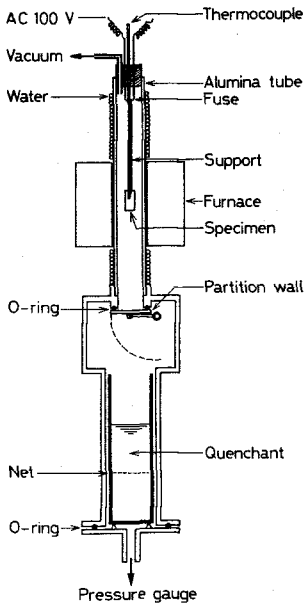
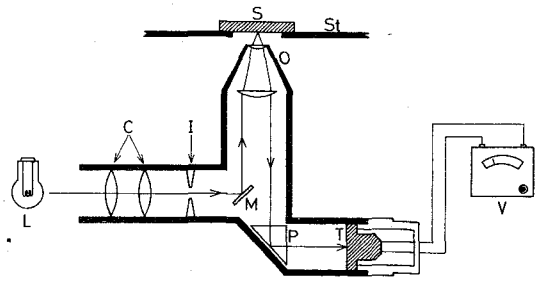


Fig. 2•1 Schematic representation of a vacuum heat treatment furnace.

一方、このようにして得られた試片の光輝性は、Fig. 2・2に示す装置[(7)]によって評価した。すなわち、6V、15Wのタングステン電球を光源とする光学顕微鏡にn－p接合型シリコン光電池を取り付けた装置を用いた。光源から出た光を試片表面に入射させ、そこからの反射光を光電池に導入し、電圧に変換する。その電圧はシリコン光電池の照射面における照度に比例する(Fig. 2・3[(7)])。そこで光源からの光量を一定に保ち、その条件で測定面から得られた電圧をE_T、ある基準面（通常は加熱前の表面）での電圧をE_Uとするとき、$100E_T/E_U$(%)をもって光輝度と定義した。



L: light source (tungsten lamp) C:condenser I:iris M:mirror O:objective S:specimen St:stage P:prism T: silicon photocell (n–p junction type) V:voltmeter

Fig. 2•2 An apparatus for measuring brightness.

2・3　実験結果および考察

2・3・1　付着油脂の影響

種々の油脂を付着させたSUS 304を1323K－1.8ks－1.33 Paの条件で加熱した後の光輝性をTable 2・3に示す。同表には、比較のために高純度アルゴンガス（純度：99.999％；大気圧、封じ込み）中で1323K－1.8 ksの加熱を行ったときの結果も掲げた。光輝度はバフ研摩面を基準とした。油脂の種類によって若干の変動はあるけれども、いずれも100％前後の値、すなわちバフ研摩面とほぼ同じ光輝度となっている。それらの表面はすべて金属光沢を有していた。これに対して、アルゴンガス中で加熱した試片の表面は灰黒色、ないしは黒色を呈してお

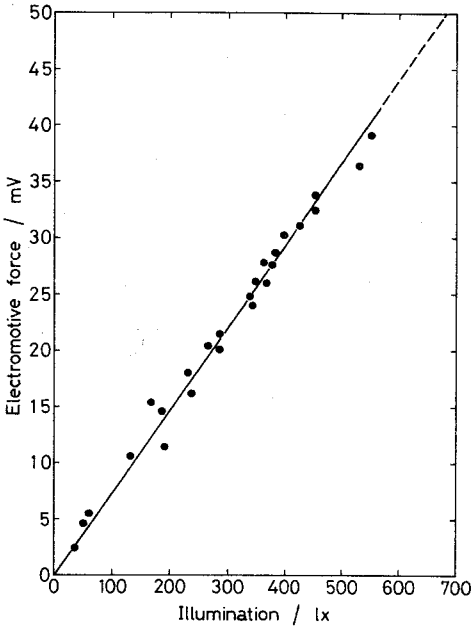


Fig. 2•3 Relationship between illumination and electromotive force.

Table 2•3 Brightness of SUS 304 heated at 1323 K for 1.8 ks in 1.33 Pa and in argon (101.1 kPa). SUS 304 was applied to with oils shown in Table 2•2.

Oils	Vacuum	Argon
Extreme pressure cutting oil	101.7	17.4
Soluble cutting oil	100.3	21.9
Unsoluble cutting oil	103.2	16.2
Rust preventive oil	99.8	18.7
Mineral oil A	102.7	16.5
Mineral oil B	104.0	20.3
Mineral oil C	100.6	19.9
Mineral oil D	101.1	20.0
Bright temper oil	99.2	24.1
Liquid paraffin	100.4	17.6
Rape seed oil	98.7	16.1
Dioctyl phtalate	102.2	21.1
As buffed	103.1	88.7

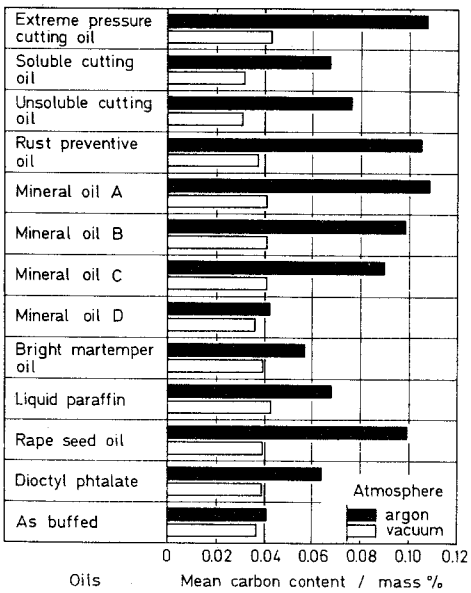


Fig. 2•4 Effects of the applied oils on carbon content of SUS 304. SUS 304 was heated at 1323 K for 1.8 ks in 1.33 Pa and in argon (101.1 kPa).

り、光輝度も16～24％と非常に低い値を示している。なお、バフ研摩のままの試片をアルゴンガス中で加熱したときの光輝度は88.7％であり、その表面を光学顕微鏡で観察すると、全く酸化していない結晶粒群の中に酸化膜が生成した結晶粒が点在している状態が認められた。

一方、炉気ガス法による光輝熱処理で、付着油脂に関連してもっとも懸念されているのは、それに基因した浸炭である。そこで、クーロマチックC（国際電機㈱製）を用いて、炭素の定量分析を行った。ただし、この分析は電量滴定法であるから、分析値は試片全体の平均濃度として与えられる。分析結果をFig. 2･4に示す。アルゴンガス中では、すべて加熱前の値（0.043mass％、Table 2･1参照）よりも増加しており、浸炭が起こったことを裏づけている。ここでの興味ある現象としては、鉱油A～Dの結果に代表されるように、高粘度の油ほど浸炭の度合いが少ない傾向が認められることである。ただし、これに対する明確な説明は得ることができなかった。

ところで、真空加熱の場合は、実験誤差を考慮したうえで、浸炭が起こったと判断しうるものは塩素系極圧切削油と流動パラフィンのみであるが、その程度はごくわずかである。そのことよりも、むしろ過半数が加熱前よりも低い値、つまり脱炭が起こったことを示している点が注目される。これについての解釈は第3章で詳述することにして、ここでは事実の指摘だけにとどめておく。

2・3・2　付着酸化物の影響

あらかじめ973K－1.8ks、および1173K－1.8ksで大気酸化させた試片を各温度で真空加熱したときの、加熱保持時間に伴う光輝性の変化をFig. 2・5に示す。光輝度はバフ研摩面を基準にしたときの値である。973Kで酸化後、1223Kで真空加熱した場合、加熱温度に到達した時点（保時時間0 ks）での光輝度は約25％であるが、保持時間9.6 ksに至って約32％となり、その後は保持時間の延長とともに、大気酸化を行う前の光輝度（100％）に近づいていく。そのときの表面状態の推移を光学顕微鏡で観察した結果がPhoto. 2・1である。大気中で生成した酸化膜が真空加熱によって消失していく様子が明瞭に認められる。このような事情は1273K、1323Kの真空加熱においても同様である。ただし、1323Kでの光輝度は一度極大となった後、逆に減少している。また1373Kおよび1423Kの場合は、保持時間0 ksで、すでに酸化膜は完全に消失している。これは1223Kからそれらの温度

までの昇温途中に酸化膜消失が完了したことを示す。そしてその後の光輝度は漸次低下していく。1323K以上での結果に見られる光輝度の減少は、試片表面の肌荒れに基因するものと思われる。肌荒れによる光輝性の劣化については、後の第3章で詳細な検討を加えることにする。なお1173Kで大気酸化を行った試片についても、以上に述べた973K酸化の場合とほぼ同様のことが言える。

ところで、真空加熱が酸化膜を消失させる効果を持つことは、他の研究者達も低合金鋼[(8)(9)]やNi－Cr系の合金および合金鋼[(10)]において確認している。それと同時に彼らは脱炭層の形成[(8)(9)]や炭素濃度の減少[(10)(11)]を指摘している。そこで、本実験においても、前項と同様にクーロマチックCを用いて、炭素濃度の分析を行ったところFig．2・6に示すような結果が得られた。大気酸化ならびに真空加熱のいずれの条件を組み合わせた場合も、保持時間の延長に伴い炭素濃度が減少している。その減少速度は、酸化温度が高いほど、かつ真空加熱の温度が高いほど大きい。一方、1173K－1.8 ksで大気酸化後、1323K－1.8 ks－1.33 Paの加熱を行ったときの炭素濃度の変化について、それと試片寸法との関係を調べた結果がTable 2・4である。試片厚さが減少するにしたがって炭素濃度も減少するといった傾向を明瞭に示している。ま

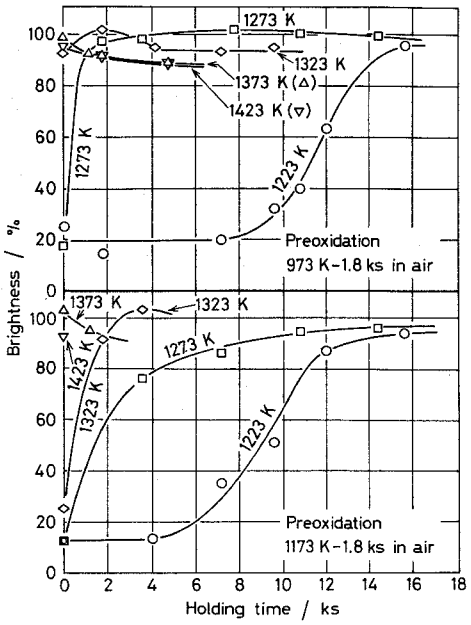


Fig. 2・5 Changes in brightness of SUS 304 with holding time. SUS 304 was heated in 1.33 Pa after being oxidized in air.

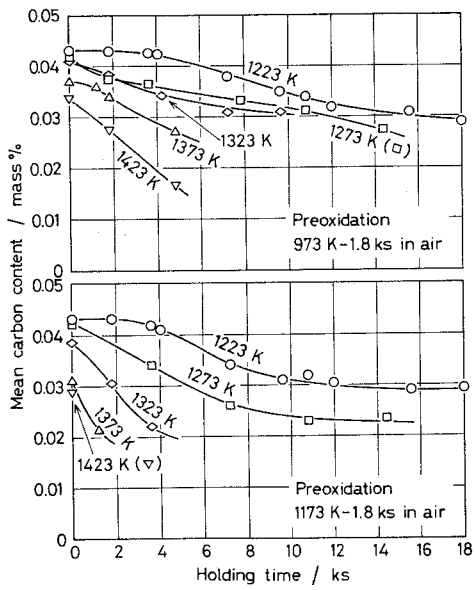


Fig. 2・6 Changes in carbon content of SUS 304 with holding time. SUS 304 was heated in 1.33 Pa after being oxidized in air.

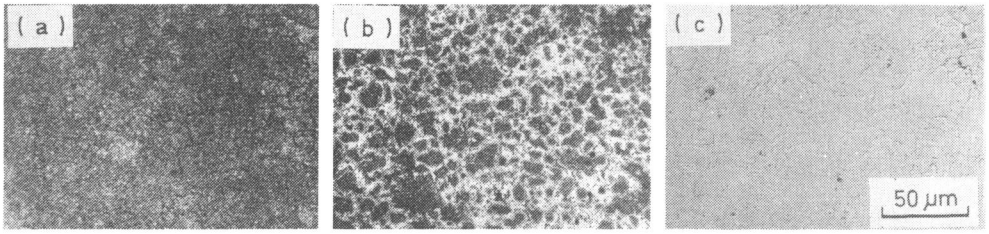


Photo . 2•1 Changes in surface appearance of the oxidized SUS 304 during vacuum heating . (a) was as oxidized at 1173 K for 1.8 ks in air, (b) and (c) were heated at 1223 K in 1.33 Pa for 7.2 and 15.6 ks, respectively.

Table 2•4 An effect of specimen size on carbon content of SUS 304 vacuum heated after being oxidized ; SUS 304 was oxidized at 1173 K for 1.8 ks in air and then was heated at 1323 K for 1.8 ks in 1.33 Pa.

Size (mm)	Carbon content (mass%)	Brightness (%)
10 × 25 × 1.92	0.037	99.3
8 × 25 × 1.40	0.034	100.1
5 × 25 × 1.01	0.031	92.2
5 × 25 × 0.78	0.030	98.4
5 × 25 × 0.58	0.024	93.9
5 × 25 × 0.33	0.019	84.1
5 × 25 × 0.25	0.012	36.9

た試片厚さが0.33㎜以下のものでは酸化膜が完全には、あるいはほとんど消失しておらず、光輝度もそれを反映した低い値となっている。

以上、真空加熱の持つ、いわゆる脱スケール効果に関する実験事実は示すことができたが、それらの個々の挙動に対する本質的な説明は、第3章において酸化膜の消失機構を明らかにしたうえで行うことにする。

2・3・3 加工面の仕上状態の影響

バフ研摩、エメリー研摩および冷間圧延で表面を加工調整した各試片を1323K－1.8ks－1.33Paで加熱した後の光輝性をFig. 2・7に示す。前項までと同様、バフ研摩面を基準としたときの光輝度（図中白柱）をみると、バフ研摩面は加熱後も101.2％で、加熱前の光輝度とほとんど同じである。エメリー研摩面は0／5番の92.4％から3番の69.8％まで、研摩紙の粒度が増大するにしたがって、順次減少している。また冷間圧延面は、バフ研摩面にもっとも近く、96.1％を示している。

しかしながら、もともと加熱前の加工状態が異なる面に対して、上述のようにある特定の面を基準に用いたのでは、各試片間の光輝性の優劣を評価することはできるけれども、各試片の光輝性が加熱前よりも向上したのか、それとも劣化したのかは知ることができない。そこで、各試片の加熱前の面自身を基準にして、測定を行い、その結果をFig. 2・7に黒柱で示した。言うまでもなく、バフ研摩面は白柱の値と同じとなる。バフ研摩面が加熱前とほぼ同一であるのを除くと、他の面はすべて加熱前よりも光輝度は増加している。その増加は、とくにエメリー研摩の粒度が微細なときに大きく、粒度が粗大になると次第に小さくなっている。これらの加熱前後の表面状態を比較したのがPhoto. 2・2である。いずれも研摩傷や圧延傷の平滑化[12]が認められる。その場合、微細な傷はほぼ完全に平滑化し、消失しているのに対して、粗大な傷は単に鈍化するのみで、ほとんどそのまま残存している。このような表面状態の変化は光輝度の変化（Fig. 2・7の黒柱）と非常に良く対応している。冷間圧延面の光輝度がエメリー研摩面ほど増加しないのは、もともと加熱前の面に平滑な部分が多く、そのために切り欠き傷の平滑化に基因した光輝度増加の寄与する割合いが少ないからであると考えられる。その極端な例がバフ研摩である。なお、いずれの加工面にも粒界溝[13]が形成されている。

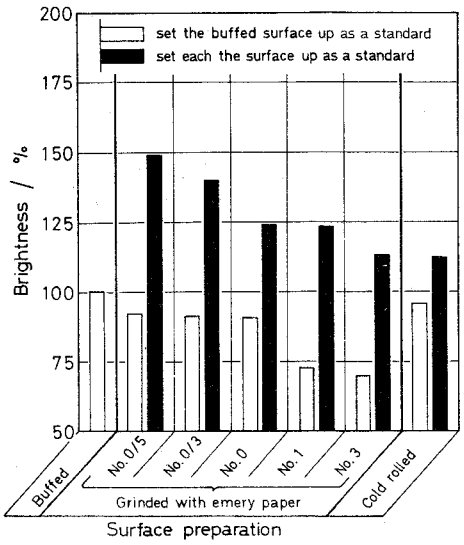


Fig. 2•7 Effects of surface finishing on brightness of SUS 304. SUS 304 was heated at 1323 K for 1.8 ks in 1.33 Pa.

以上のように、表面の平滑度は光輝性に大きく影響する。一方、本実験の試料としてオーステナイト系のSUS 304を選んだ理由は2・2節ですでに述べたが、もう一つの大きな理由は、SUS 304では加熱および冷却に伴う相変態がなく、したがって変態による表面起伏に基因した光輝性の変動が本章の光輝性に関連する結果に重畳してくることがないと考えたからである。相変態による光輝性の変化については後の第3章で取り扱う。

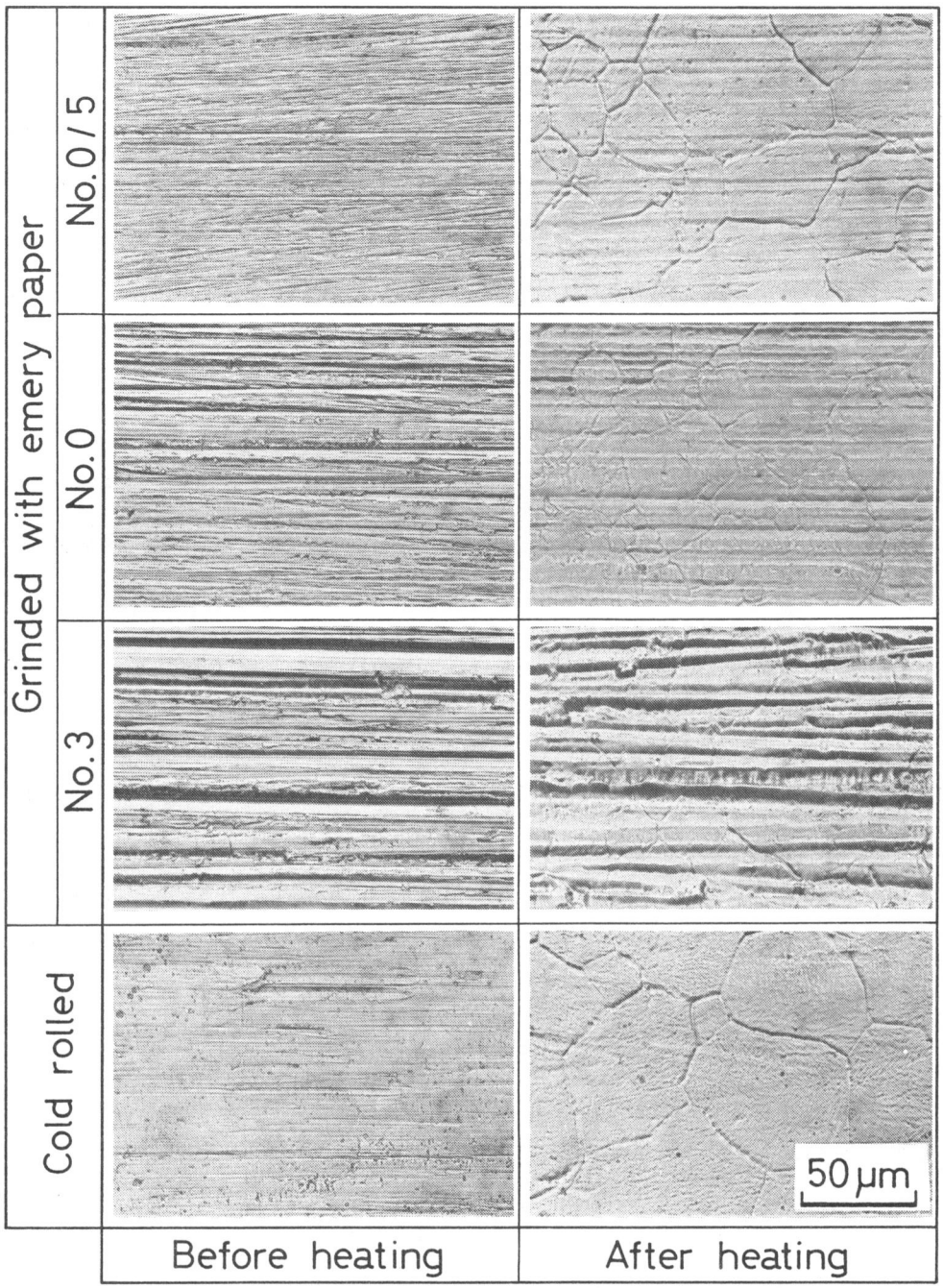


Photo. 2•2 Changes in surface appearance of SUS 304 due to vacuum heating. SUS 304 was grinded with emery papers and cold rolled before heating and then was heated at 1323 K for 1.8 ks in 1.33 Pa.

2・4　シリコン光電池を用いて測定した光輝度に対する吟味

ここでは、本実験で測定された光輝度の内容について、もう少し詳しく検討を加えることにする。

自然光および光源の分光放射束の相対分布を$N(\lambda)$, $P(\lambda)$, 試片表面の反射率を$D(\lambda)$とするとき、表面からの反射光に対して肉眼で感じる光度Iおよびシリコン光電池によって生じる光起電力Eはそれぞれ

$$I = k_1 \int_0^\infty N(\lambda) D(\lambda) V(\lambda) d\lambda \qquad (2・1)$$

$$E = k_2 \int_0^\infty P(\lambda) D(\lambda) S(\lambda) d\lambda \qquad (2・2)$$

で表される[14]。ここで$V(\lambda)$、$S(\lambda)$は波長λの光に対する標準比視感度、光電池の分光感度、k_1、k_2は定数である。いま測定試片と基準試片に関する記号を、それぞれ下付添字TとUを付して区別すると、式（2・1）、（2・2）より次の関係式が得られる。

$$\frac{E_T}{E_U} = \frac{I_T}{I_U}\left[\frac{\int_0^\infty N(\lambda)D(\lambda)_U V(\lambda)d\lambda \int_0^\infty P(\lambda)D(\lambda)_T S(\lambda)d\lambda}{\int_0^\infty N(\lambda)D(\lambda)_T V(\lambda)d\lambda \int_0^\infty P(\lambda)D(\lambda)_U S(\lambda)d\lambda}\right] \qquad (2・3)$$

本実験では$100\ E_T/E_U$で光輝度を定義したが、これが肉眼による光輝度$100\ I_T/I_U$と一致するのは式（2・3）の［　］の値が1、すなわち$D(\lambda)_T = k_3 D(\lambda)_U$が成立するときである。このことは加熱後の表面に酸化膜がない状態では近似的に成立すると考えられる。ただしバフ研摩面を基準とするときに、測定面に起伏がある場合は$k_3 < 1$、ない場合は$k_3 = 1$とおける。一方、緑色系の酸化膜が生成しているとき（2・3・2項）や黒色系の表面を呈しているとき（2・3・1項）を考えてみる。タングステン電球の$P(\lambda)$は自然光の$N(\lambda)$に比して、より長波長側にピークを有しているので、その波長域では

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty P(\lambda)D(\lambda)_U S(\lambda)d\lambda \gg \int_0^\infty P(\lambda)D(\lambda)_T S(\lambda)d\lambda \\ &\int_0^\infty N(\lambda)D(\lambda)_U V(\lambda)d\lambda > \int_0^\infty N(\lambda)D(\lambda)_T V(\lambda)d\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (2・4)$$

となり[14][15]、式（2・3）の［　］は1以下の値を示すであろう。したがって、本章で測定された光輝度は自然光下での肉眼観察にくらべて、酸化膜の存在による光輝度低下を誇張して示していると考えられる。また酸化膜がない場合は、表面に

おける起伏の有無に関係なく、比較的肉眼観察に近い測定をしていると思われる。

2・5 結　言

鋼の熱処理前の表面状態が熱処理後の光輝性に及ぼす影響を調べることを目的としてSUS 304に対し(i)付着油脂、(ii)付着酸化物、(iii)加工面仕上状態の三つの影響因子を取り上げて検討し、次の結論を得た。

(1) 真空加熱には顕著な脱脂作用があり、付着油脂は光輝性に対して何らの悪影響も及ぼさなかった。加熱中に浸炭したものはほとんどなく、逆に脱炭を起こす場合がかなりあった。ただし、脱脂した試片も脱炭していたことから、付着油脂が脱炭の原因とは考えにくい。一方、アルゴンガス中の加熱では、付着油脂による光輝性の劣化ならびに浸炭が例外なく認められた。

(2) 真空加熱は優れた脱スケール作用を示す。973K、1173K の大気酸化で生成した酸化膜は 1.33Pa、1223K 以上の加熱でいずれも完全に消失し、それに伴い光輝性は大気酸化前の状態まで回復した。酸化膜の消失速度は温度上昇とともに急速に増加した。酸化膜が消失した試片の炭素濃度はいずれも減少しており、消失に鋼中の炭素が関与していることを示唆している。炭素濃度の減少は、大気酸化ならびに真空加熱の温度が高いほどその速度が大きい。また薄い試片ほど炭素濃度の減少が著しいと同時に、極度に薄い試片では酸化膜もほとんど消失せず、低い光輝度を示した。

(3) 研摩傷や加工傷は真空加熱によって平滑化あるいは鈍化し、そのため光輝性は加熱前よりも向上する。その場合、微細傷ほど平滑化が容易に起こり、そのときの光輝度上昇も大きい。一方では粒界溝の形成が若干の起伏をもたらすが、光輝性にはそれほど影響しない。

(4) 以上(1)〜(3)の結論より、真空熱処理では、少なくとも他の光輝熱処理法で指摘されているほどの厳密な前処理は必要でないと考えられる。

文　献

(1) 竹内節三：熱処理，**21**（1981），210．

(2) 日本熱処理技術協会，日本金属熱処理工業会　編集：新版熱処理技術入門，大河出版，（1981），p. 48．

(3) 林　主悦，村松宏司：真空冶金，日刊工業新聞社，（1968），p.170.

(4) 多賀谷正義，田村今男：金属表面技術，**7**（1956），261.

(5) 多賀谷正義，田村今男：金属表面技術，**9**（1958），126；**9**（1958），448.

(6) 多賀谷正義，田村今男，田中　貢：金属表面技術，**11**（1960），629.

(7) 中村　衛，山中久彦，綱沢栄二：大阪府立工業奨励館報告，**53**（1971），43.

(8) W. Herdieckerhoff：Stahl u. Eisen，**81**（1961），S249.

(9) P. Wertbach：Stahl u. Eisen，**81**（1961），S252.

(10) R. Ergang und P. H. Huppertz：Draht－Welt，**51**（1965），485.

(11) C. G.Chadwick：J. Metals，**13**（1961），806.

(12) 平野賢一，田中良治：日本金属学会会報，**9**（1970），341.

(13) W. W. Mullins：J. Appl. Phys.，**28**（1957），333.

(14) 久保田　広，浮田祐吉，會田軍太夫編集：光学技術ハンドブック，朝倉書店，（1968），p. 316およびp. 731.

(15) H. N. Norton：Handbook of Transducers for Electronic Measuring System, Prentice－Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J.,（1969），p. 331.

第3章　各種ステンレス鋼の真空加熱中に起こる諸現象とそれによる光輝性の変化

3・1　緒　　言

前章では、真空熱処理によって良好な光輝性を得るためには、鋼の熱処理前の表面状態をどのように調整しておくべきかについて検討を加えた。本章では、これに引き続き、鋼に優れた光輝性を保証しうる加熱条件の設定ならびに加熱方法に関して、基礎的な知見を得ることを目的として実験を行った。

まず、易酸化性のステンレス鋼を対象として、その光輝性に及ぼす加熱温度、保持時間、および真空度の影響を調べた。そして光輝性が次のような二つの現象によって著しく変化することを見出だした。すなわち、ステンレス鋼を加熱昇温していくと、比較的低温側では酸化膜の生成によりその光輝性は一旦低下するが、その酸化膜は温度上昇とともに消失し、それに伴って光輝性も著しく回復する。しかしさらに加熱を続けると、新たに肌荒れが形成されることによる再度の劣化が起こる。

このような酸化膜の生成、消失現象と肌荒れ現象とについて、それぞれ以下の3・2節および3・3節において検討を加えた。

3・2　実験Ⅰ ── 酸化膜の生成、消失の挙動とそれに伴う光輝性の変化 ──

酸化膜の生成、消失の挙動について熱力学的に考察するとともに、その妥当性を裏づける実験事実を提示した。そのうえで各種ステンレス鋼に対する無酸化加熱条件の設定方法を明らかにした。

3・2・1　実験方法

用いたSUS 304とSUS 347の化学組成をTable 3・1に示す。市販の鋼板を

Table 3・1 Chemical compositions of specimens used (mass %).

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Other elements
SUS 304	0.04	0.64	1.62	0.02	0.007	9.0	18.4	Mo, 0.08 ; Cu, 0.02
SUS 347	0.07	0.57	1.47	−	−	10.9	17.8	Nb＋Ta, 0.74

冷間圧延（圧延率≒60％）で2.2㎜厚さとし、25×17㎜に切り出した。受け入れのままの鋼の表面組成は基地の組成とは異なることがあるので[1]、エメリー研摩により2.0㎜厚さとした後、バフ研摩（0.3 μm 粒度のアルミナ剤使用）を施した。その後、アセトン中で超音波洗浄を行ってから熱処理に供した。

熱処理は前章と同じく、竪型の外熱式真空熱処理炉で行った（Fig. 2・1 参照）。また冷却方法も同様で、炉心管下方の水冷部に設置した軟鋼板上に試料を落下させ、真空中で自然冷却した。それによって冷却途中での表面汚染を完全に防止でき、光輝性に及ぼす真空加熱の影響のみを取り出して調べることができた。

光輝度も前章と同じ方法で測定し、熱処理前の表面を基準（＝100％）にして表示した。

3・2・2 実験結果

(1) SUS 304の光輝性

Fig. 3・1に保持時間：1.8 ks、真空度：5.33および1.33 Pa としたときの加熱温度による光輝度の変化を示す。真空度は昇温開始時の値である。5.33 Paの場合、1248 K 以下での光輝度は30％以下であるが、温度上昇とともに光輝度も増加し、1323Kで約100％となる。しかしそれ以上の温度では逆に減少する。Photo. 3・1 はこれらの試片表面を光学顕微鏡で観察したものである。(a)の1223Kでは全面が均一な暗緑色の酸化膜に覆われているが、その酸化膜は、温度上昇に伴い結晶粒界近傍から優先的に消失し（(b)、(c)）、1323Kでは全く認められなくなる。さらに温度が上昇すると、(e)、(f)に示すように粒界溝[2]や粒内の起伏が急速に発達している。1.33 Paの場合も同様な傾向にあるが、ただ

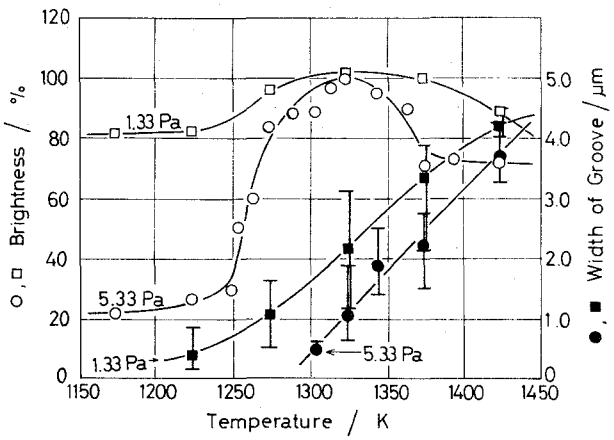


Fig. 3・1 Changes in brightness and width of groove with temprature. Circle marks and square marks indicate values of SUS 304 heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa and 1.33 Pa, respectively.

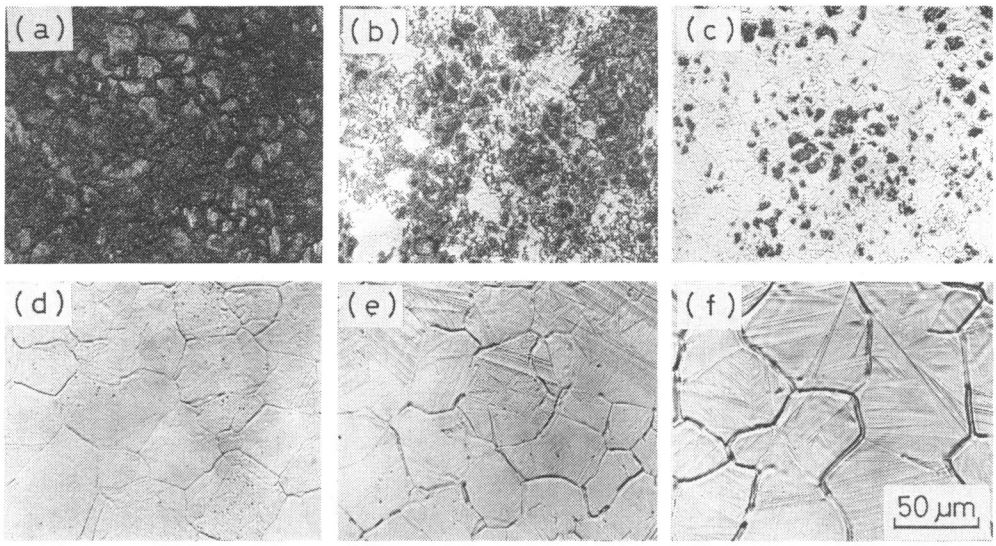


Photo. 3・1 Changes in surface appearance of SUS 304 with temperature. SUS 304 was heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa at (a) 1223 K, (b) 1253 K, (c) 1303 K, (d) 1323 K, (e) 1343 K. and (f) 1423 K. Brightness : (a) 27 %, (b) 51 %, (c) 89 %, (d) 100 %, (e) 71 %, and (f) 72 %.

1248 K 以下での光輝性が大幅に向上している。

以上のように、真空加熱した試片の光輝性は酸化膜や肌荒れなどの表面状態に強く依存している。Fig. 3・1 には肌荒れの一要素である粒界溝の幅も示しておいた。ところで光輝面が得られる温度範囲が、本来クロム炭化物の固溶を目的として選ばれているところの 1325 K 付近にあることは極めて都合がよい。

一方、Fig. 3・2 には 5.33 Pa の場合について、保持時間による光輝度の変化を示す。保持時間の延長とともに酸化膜が消失し、光輝度は上昇している。したがって、実際の熱処理に当たっては炭化物の固溶だけではなく、光輝性を考慮した保持時間の選択が必要とな

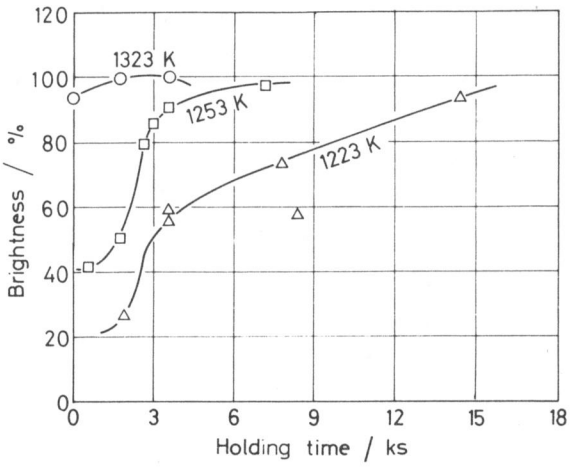


Fig. 3・2 Changes in brightness with holding time. SUS 304 was heated under a pressure of 5. 33 Pa.

ってくる。

(2) SUS 347 の光輝性

あらかじめ 1573 K－3.6 ks（アルゴンガス中）から水冷し、研摩を行ったSUS 347について、光輝度と加熱温度ならびに保持時間との関係を調べたところFig. 3・3、Fig. 3・4に示す結果が得られた。Fig. 3・3 からもわかるように、SUS

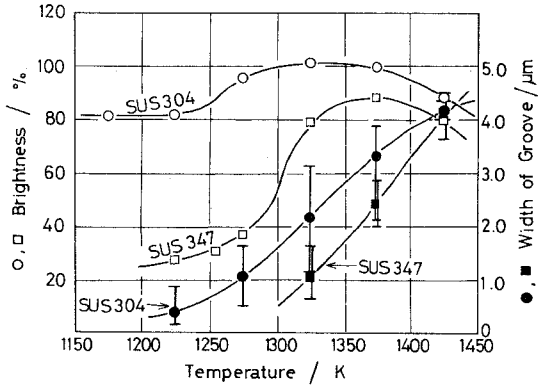


Fig. 3・3 Changes in brightness and width of groove with temperature. SUS 347 and SUS 304 were heated for 1.8 ks under a pressure of 1.33 Pa.

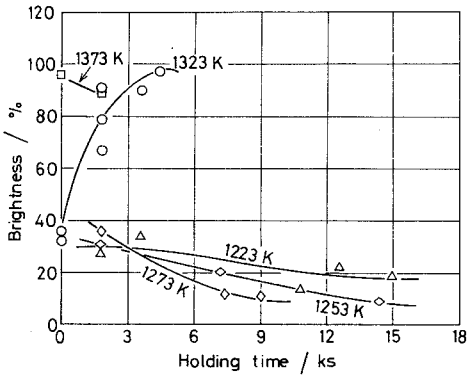


Fig. 3・4 Changes in brightness with holding time. SUS 347 was heated under a pressure of 1.33 Pa.

347ではSUS 304よりも酸化膜が消失しにくく、光輝度が極大となる温度は1370 K付近に存在する。また粒界溝の幅は、SUS 304では酸化膜のない温度域（<1370 K）でもSUS 347の場合は酸化膜が残存するためか、その成長はSUS 304よりも遅い。ただしSUS 347の結晶粒度は非常に小さく、それゆえ同一視野面積に占める粒界溝の割合はSUS 304よりもかなり大きい。さらにFig.3・4に示すように、1273 K以下では保持時間の延長に伴い光輝度は低下し、SUS 304とは全く逆の傾向が認められた（Fig. 3・2参照）。

(3) 各種ステンレス鋼の光輝性

Ni：0～30 mass %、Cr：12～27 mass %の組成を有する市販の各種ステンレス鋼をSUS 304と同様な方法で試片を作成した。加熱条件はFig. 3・1～Fig 3・4を参考にして、光輝度がなるべく平衡値に近づき、かつ肌荒れの少ない1323 K－1.8 ks－5.33 Pa、また平衡状態にはほど遠い1243 K－1.8 ks－5.33 Pa、さらにはそれらの中間状態を示すと思われる1243 K－9 ks－5.33 Paを選んだ。

Table 3・2 Chemical compositions of stainless steels used (mass%).

Specimens*		Composition (mass%)							Solubility limit of carbon (mass%)		Brightness (%)**		
											1243 K		1323 K
No.	JIS	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	1243 K	1323 K	1.8 ks	9 ks	1.8 ks
1	SUS 430	0.06	0.50	0.57	16.5	0.10	0.01	0.01	0.099	0.195	88.6	96.7	97.9
2	SUS 403	0.13	0.30	0.86	11.9	0.36	tr.	0.09	0.119	0.237	86.0	90.7	94.1
3	SUS 420J1	0.20	0.46	0.44	13.5	0.27	tr.	0.02	0.113	0.223	94.0	88.7	92.3
4	SUS 304	0.05	0.60	0.92	18.4	8.9	0.02	0.07	0.062	0.123	41.3	105.6	91.3
5	SUS 304	0.07	0.56	1.44	18.8	8.7	0.06	0.15	0.062	0.122	49.6	95.1	101.6
6	SUS 316	0.06	1.03	1.54	18.0	11.3	2.05	0.16	0.057	0.113	50.7	101.8	105.6
7	SUS 316	0.06	0.86	1.16	18.9	12.6	2.58	0.17	0.052	0.103	29.1	102.7	103.8
8	SUS 316L	0.017	0.73	1.02	17.5	12.3	2.21	0.24	0.056	0.111	30.5	72.8	97.8
9	SUS 316L	0.021	0.54	0.80	17.2	12.4	2.20	0.26	0.056	0.112	40.0	101.3	102.1
10	SUS 316L	0.030	0.63	0.65	17.8	12.4	2.39	0.30	0.055	0.113	21.0	66.0	103.0
11	SCH 13	0.24	1.35	1.22	25.6	13.9	0.20	0.08	0.037	0.073	20.3	56.9	88.8
12	SCH 13	0.25	1.04	0.40	25.2	12.1	0.07	1.55	0.041	0.080	17.9	50.6	92.1
13	SCH 11	0.26	0.85	0.71	26.5	4.7	0.02	0.05	0.053	0.104	24.6	92.7	94.1

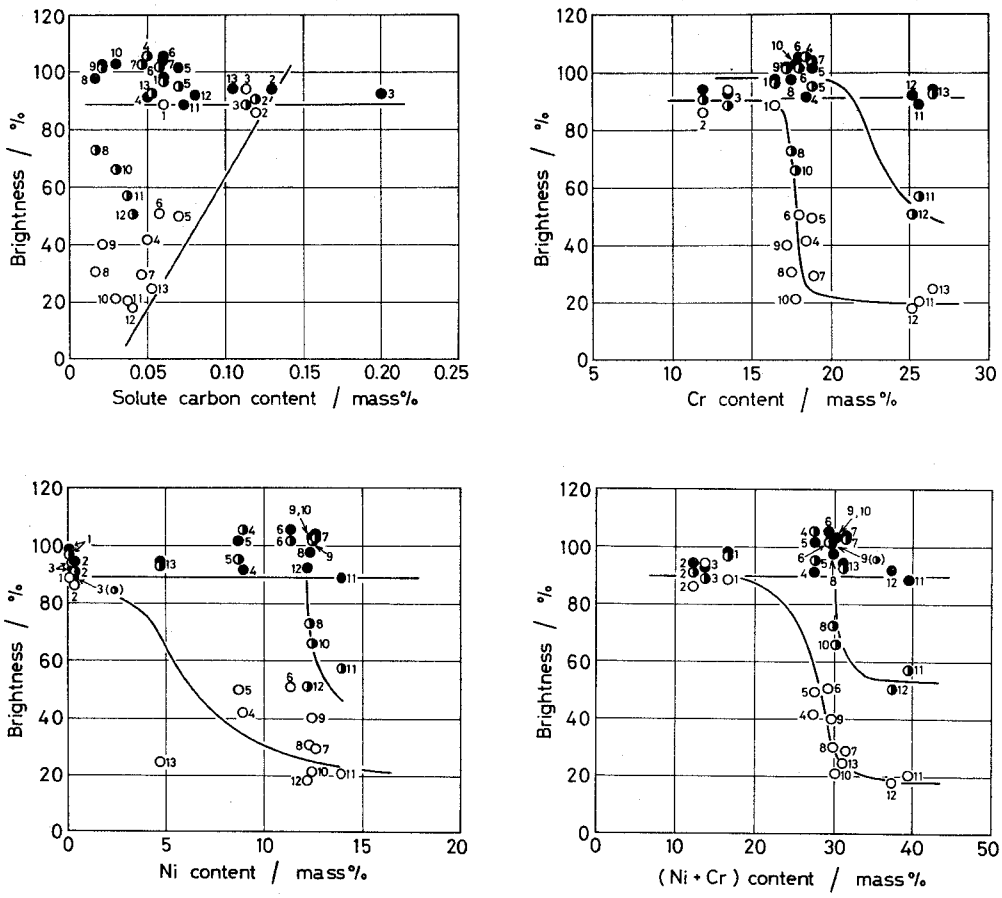
* No. 1 ～ No. 3, ferritic and martensitic stainless steels ; No. 4～No. 10, austenitic stainless steeles ; No. 11～No. 13, heat resisting cast steels.
** Specimens were heated under a pressure of 5.33 Pa.

Table 3・2に用いたステンレス鋼の化学組成と得られた結果とを一括して示す。なお、後述するように、酸化膜の消失には鋼中の固溶炭素が大きな役割を果していると考えられるので、炭素固溶限の値も合わせて示した。ただしその値は西野と賀川[3]の式から計算したが、16.9 Cr－14 Ni 鋼についての計算値はDeightonが16.9 Cr－14 Ni－2.7 Mo 鋼で求めた実験値[4]とほとんど一致した。それゆえ、ここではMoの存在は無視して計算した。

さて、光輝度と鋼の化学組成とを照合してみると、Fig. 3・5 からわかるように、固溶炭素量† が多いほど、またCr 量が少ないほど光輝性は良好な傾向にある。これらの傾向は非平衡条件の 1243 K－1.8 ks でより明瞭に認められる。光輝度と化学組成の関係を試行錯誤的に整理したところでは、Cr 量あるいは（Ni＋Cr）

† 固溶限以上の炭素を含有する鋼については、オーステナイトと炭化物の共存域における含有炭素に対する固溶炭素量の増加の割合は、オーステナイト単相域にくらべて相当に小さいため、固溶限を上回る量の炭素を含有する鋼では、その固溶限を固溶炭素量と考えた。

量で整理する方法がもっともばらつきが少なく、それらの量が増加するにつれて光輝度は減少している。なお、一般的な目安としては、マルテンサイト系およびフェライト系ステンレス鋼がもっとも光輝面を得やすく、ついでオーステナイト系ステンレス鋼（ただし、低炭素鋼の方が若干得にくい）、耐熱鋳鋼の順に得にくくなる。



○1243 K-1.8 ks-5.33 Pa, ◑1243 K-9 ks-5.33 Pa, ●1323 K-1.8 ks-5.33 Pa

Fig. 3・5 Relations between brightness and alloy elements for the vacuum heated stainless steels.

3・2・3　考　察

以上の結果から明らかなように、真空加熱したステンレス鋼の光輝性が良好であるためには、その表面に酸化膜が存在しないことが前提条件となる。それゆえ、こ

こでは一度生成した酸化膜が加熱温度や保持時間の増加に伴って再度消失する原因について考察を加えることにする。

(1) 酸化膜の生成、消失の挙動に対する熱力学的検討

一度生成した酸化膜が消失する原因として、次のようなことが挙げられる。

(i) 酸化物の蒸発、解離

(ii) 炉内の残留ガスによる酸化物の還元

(iii) 鋼中の固溶炭素による酸化物の還元

ところで、過去の種々な分析手段を用いた結果[5]～[10]から推定して、本実験での酸化膜は、それが酸化物単体の混合物、あるいは固溶体であるとしても、Cr_2O_3を含有することは間違いないと考えられる。また、$FeCr_2O_4$の固体炭素還元ではFeOの優先還元が起こる事実[11]などからも言えるように、もっとも安定な酸化物でもある。それゆえ、酸化物がCr_2O_3であるとして、上記(i)～(iii)の可能性を検討してみる。

(i)について、Cr_2O_3の蒸気圧は1598 Kで1.33×10^{-4} Pa以下と非常に低く[12]蒸発が消失の原因とは考えにくい。ただし、Cr_2O_3は微量のO_2の存在下でも、より揮発性の高いCrO_3などへ移行することがある[13]。しかしながら、その分圧[14]、平衡定数[15]、ならびに揮発量の速度論的取り扱い[16]などの結果から判断して、やはりCr_2O_3の消失する理由とはなりにくい。一方、Cr_2O_3の解離酸素圧も極めて低い値であり[17]、結局、酸化膜消失の原因としては蒸発および解離の可能性はまずあり得ない。

(ii)について、本実験の炉内残留ガスの成分は不明であるが、Perdijk[18]が熱力学的に検討したところによると、700 K以上ではH_2とCOが主成分である。まずH_2との反応を考えると、次の反応式が成立する。

$$Cr_2O_3 = 3/2\,O_2 + 2\underline{Cr}\ ; \qquad \Delta G_1^\circ \qquad (3\cdot1)$$

$$3H_2 + 3/2O_2 = 3H_2O\ ; \qquad \Delta G_2^\circ \qquad (3\cdot2)$$

$$Cr_2O_3 + 3H_2 = 2\underline{Cr} + 3H_2O\ ; \qquad \Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \qquad (3\cdot3)$$

ここで$\underline{Cr}$は鋼中に固溶したCrを表す。ΔG°は反応の自由エネルギー変化であり、ΔG_1°、ΔG_2°はKubaschewskiらが集録した熱力学データ集[17]から引用した。以下断らない限り、このデータ集を使用した。さて、式（3・3）より次の関係式が

得られる。

$$\Delta G_3^\circ = -RT\ln\left(\frac{a_{\underline{Cr}}{}^2\ P_{H_2O}{}^3}{a_{Cr_2O_3}P_{H_2}{}^3}\right) = 380950 - 95.40T \qquad (J) \quad (3\cdot4)$$

ここでRは気体定数、Tは絶対温度、P_{H_2} とP_{H_2O} は反応界面でのH_2 とH_2Oの分圧、$a_{\underline{Cr}}$ と $a_{Cr_2O_3}$ は$\underline{Cr}$ とCr_2O_3 の活量（Raoult 基準）である。式（3・4）から、本実験の温度範囲では反応界面からH_2Oのみが選択的に除去されない限り、還元反応（3・3）は自然には進行しない。同様な議論がCOとの反応についても成り立つことから、残留ガスによる還元が酸化膜消失の原因とは考えにくい。

(iii)の鋼中の固溶炭素による還元反応は、前式（3・1）と次式（3・5）を用いて式（3・6）のように表すことができる。

$$3\underline{C} + 3/2\ O_2 = 3\,CO\ ; \qquad \Delta G_4^\circ \qquad (3\cdot5)$$

$$Cr_2O_3 + 3\underline{C} = 2\,\underline{Cr} + 3\,CO\ ; \qquad \Delta G_5^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_4^\circ \qquad (3\cdot6)$$

$$\Delta G_5^\circ = -RT\ln\left(\frac{a_{\underline{Cr}}{}^2 P_{CO}{}^3}{a_{\underline{C}}{}^3 a_{Cr_2O_3}}\right) = 785130-522.79T \qquad (J) \quad (3\cdot7)$$

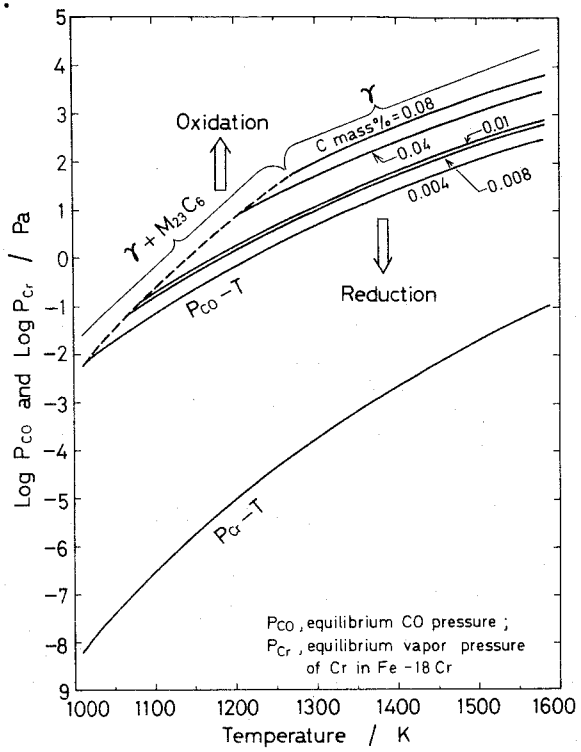
いま、Cr_2O_3 が純相（$a_{Cr_2O_3} = 1$）で存在するとすれば、次の等式が得られる。

$$\log P_{CO} = \log a_{\underline{C}} - 2/3\log a_{\underline{Cr}} - 13670/T + 9.1 \qquad (3\cdot8)$$

ただし、P_{CO} の単位はatm（1 atm＝101325 Pa）である。もし気固界面のCO分圧が式（3・8）で与えられるP_{CO} より低ければ、反応（3・6）は右方向、すなわち還元方向に進行する。その場合、還元反応の進行に伴うC濃度の極度な減少がない限り、酸化膜が完全に消失するまで還元反応が持続されることになる。

Fig．3・6に0.004～0.08 mass％の炭素を含有する18Cr－8Ni鋼について、式（3・8）から求めた平衡一酸化炭素圧と加熱温度の関係（P_{CO}－T）を示す。破線と実線はそれぞれオーステナイトと$M_{23}C_6$型炭化物の共存域、およびオーステナイト単相域での関係を表している。計算に当たっては、$a_{\underline{C}}$ はTůmaら[19][20]、$a_{\underline{Cr}}$ は18Cr－8Ni鋼でのデータが不明なためJeanninら[21]の結果からFe－18Crでの値を算出して代用した。さて以下の考察においては、炉内を減圧するほど気固界面でのCO分圧も低下するであろうといったごく自然な予測のもとに論議を

進めることにする。そうすると、Fig．3・6のP_{CO}－T曲線の上側では酸化、下側では還元が起こるから、ある一定の真空度で加熱昇温するとき、低温側では酸化が進むが、温度上昇によってP_{CO}－T曲線を横切り還元域に入ると、その酸化膜は還元され、消失すると解釈できる。また真空度の上昇は昇温途中での酸化の抑制、ならびに還元反応の開始温度の低温側への移行に対して寄与する。以上の考察はFig．3・1およびPhoto．3・1の実験結果を完全に説明できる。さらに固溶炭素による還元では、炭素の拡散速度が大きい粒界の近傍で酸化膜が優先的に消失する事実（Photo．3・1(b)、(c)）も理解しやすい。



Fig．3・6 Changes in P_{CO} and P_{Cr} with temperature for 18Cr－8Ni alloy steels of different carbon contents from 0.004 to 0.08 mass%.

一方、固溶炭素による還元では、前式（3・6）の直接還元のほかに、式（3・5）と次式（3・9）で表されるような間接還元の形式も考えられる。

$$\left.\begin{array}{l} Cr_2O_3 + 3CO = 2\underline{Cr} + 3CO_2 \\ 3\underline{C} + 3CO_2 = 6CO \end{array}\right\} \qquad (3・9)$$

しかしながら、金属酸化物と固体炭素の粉末混合体の還元実験によると、反応生成ガスの滞留しやすい不活性ガス中での加熱では間接還元[11]、反応生成ガスの除去速度が大きい真空加熱では直接還元[22]が進行するようである。したがって、本実験では真空加熱中の反応であることから、直接還元を主体として酸化膜の消失が起こったと考えてよいであろう。

なおFig．3・6にはCrの平衡蒸気圧[17]とFe－1.8Crのa_{Cr}[21]とから、Fe－18CrにおけるCrの平衡蒸気圧P_{Cr}を求めて示した。蒸発によって鋼表面のCr濃

度が減少するか否かを知るには、Crの蒸発速度と鋼の内部から表面への補給速度との両者を総括した取り扱いが必要である。ただP_{Cr}－T曲線がP_{CO}－T曲線よりもかなり下方に位置することから推察すると、実際操業において不可欠なCr濃度の減少がなく、かつ酸化膜のない光輝面が得られる加熱条件が存在する可能性は極めて大きい。

(2) 固溶炭素による酸化膜の還元に対する実験的検討

ここでは、以上の考察の過程で予想される事柄の実験的確認により、熱力学的解釈の妥当性を帰納的に立証し、そのうえでSUS 347と各種ステンレス鋼での結果に対する考察を行う。

(A) 一酸化炭素の発生による炉内圧力の変化

式（3・6）の還元反応ではCOの発生に伴う炉内圧力の増加が予測される。圧力増加を大きくする目的で表面積の広いSUS 304の試片（25×50×1 mm）を用い、試片を装入したときとしないときの昇温中および保持加熱中の圧力変化を調べた結果がFig. 3・7である。昇温途中では、試片装入の有無にかかわらず、750～1000K付近に炉壁や試片からのガス放出が原因と思われる圧力増加が認められる。ただし増加の程度は炉の加熱前の使用履歴に大きく影響され、再現性に乏しい。一方、試片を装入した時に限って1180Kから1330Kにかけて再度の圧力上昇が起こる。これがCO発生に基因するものと考えられ、その温度範囲で酸化膜が消失していく事実とも良く対応している（Photo. 3・1 (b)～(d)参照）。

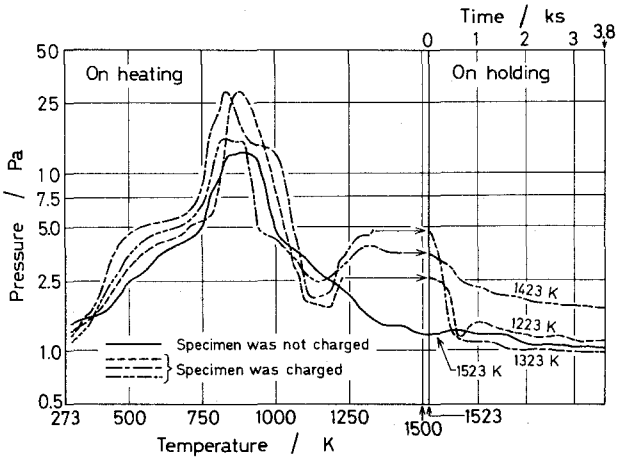
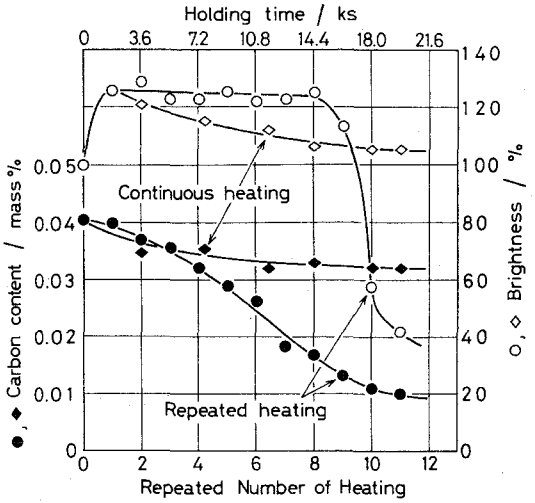


Fig. 3・7 Changes in pressure with temperature and holding time. SUS 304 plate as cold rolled, 25×50×1 mm, was heated.

(B) 還元反応に伴う鋼中の炭素量の変化

還元反応に炭素が消費される事実を確かめるため、SUS 304の同一試片に対して加熱（1323K－1.8 ks－1.33 Pa）→冷却の処理を繰り返し行ったときの炭素量お

よび光輝度を調べたところFig．3・8に示す結果を得た。比較のため、処理回数×1.8 ksに等しい時間だけ連続加熱後、冷却した試片についても調べた。その際、微量な炭素の消費も検出しうるように薄い試片（26×90×0.85 ㎜、冷間圧延のまま）を用い、一回の処理ごとに約0.5 g ずつ切り出し、クーロマチックC（電量滴定法）で分析した。さて、炭素量は繰り返し処理の回数とともにほぼ直線的に減少している。その光輝度は、最初に圧延傷の平滑化などが原因と考えられる増加が認められる（2・3・3項参照）。そしてその後は一定の光輝度を示すが、9回以上で灰緑色の酸化膜を生じると同時に急激に低下していく。また、その時の炭素量の減少も急に緩慢となっている。これらのことは、炭素量の減少に伴ってその試片のP_{CO}－T曲線（Fig．3・6）が下方に移行した結果、加熱条件が相対的に還元域から酸化域内に立ち入ることになったためと説明できる。一方、連続加熱でもその炭素量は徐々に減少するが、その程度は比較的小さい。また、その光輝度は繰り返し処理より減少する度合いが大きいが、その表面を光学顕微鏡で観察するとPhoto．3・1(f)と同様な粒内起伏が認められた。これに対して繰り返し処理の表面には粒内起伏は存在しておらず、その相違が光輝度の差異として現れたものと考えられる。粒内起伏の形成原因は次節3・3で明らかにするが、連続加熱では繰り返し処理に比して、酸化膜に覆われている時間が短い。つまり鋼の表面が真空加熱にさらされている時間が長いことに基因して粒内起伏の形成が促進されたものと推察される。



Fig．3・8 Changes in carbon content and brightness with number of heating cycle for 1.8 ks at 1323 K and with holding time at 1323 K. SUS 304 plate as cold rolled, 26×90×0.85 mm, was heated under a pressure of 1.33 Pa.

ことは、炭素量の減少に伴ってその試片のP_{CO}－T曲線（Fig．3・6）が下方に移行した結果、加熱条件が相対的に還元域から酸化域内に立ち入ることになったためと説明できる。一方、連続加熱でもその炭素量は徐々に減少するが、その程度は比較的小さい。また、その光輝度は繰り返し処理より減少する度合いが大きいが、その表面を光学顕微鏡で観察するとPhoto．3・1(f)と同様な粒内起伏が認められた。これに対して繰り返し処理の表面には粒内起伏は存在しておらず、その相違が光輝度の差異として現れたものと考えられる。粒内起伏の形成原因は次節3・3で明らかにするが、連続加熱では繰り返し処理に比して、酸化膜に覆われている時間が短い。つまり鋼の表面が真空加熱にさらされている時間が長いことに基因して粒内起伏の形成が促進されたものと推察される。

ところで、酸化膜の消失に伴う炭素量の減少については、現象的にはすでに2・3・2項でも指摘しておいた。すなわち、あらかじめ大気酸化した試片を真空中で加熱すると、酸化膜が消えるとともに、光輝度は上昇し、一方では炭素濃度が減少する（Photo．2・1、Fig．2・5およびFig．2・6参照）。これらのこと

はすべて固溶炭素による酸化膜の還元という観点から容易に理解できる。ただし、同項では試片寸法が小さくなるほど炭素濃度の低下が著しいという事実も示しておいた（Table 2・4参照）。以下ではそのことに対して考察を行ってみる。いま同一条件で酸化された試片群において、単位表面積当たりの酸化物生成量は一定と考えられる。それゆえ、反応式（3・6）に従って還元に消費される炭素の総量 C_R は

$$C_R = kS \qquad (3 \cdot 10)$$

と表される。ここでkは定数、Sは試片の全表面積である。この式の両辺を質量（密度 ρ ×試片体積V）で割ると

$$C_R/\rho V = kS/\rho V = k'(S/V) \qquad (3 \cdot 11)$$

となる。式（3・11）の左辺は濃度の減少分を表している。そこで試片の加熱前の濃度 C_i 、加熱後の濃度 C_a を用いて式（3・11）を書き換え、整理すると次式が得られる。

$$C_a = C_i - k'(S/V) \qquad (3 \cdot 12)$$

さてTable 2・4のデータを式（3・12）に基づいて試片の（表面積／体積）に対して整理し直してみるとFig. 3・9のようになる。光輝度が100%に近い、すなわち還元がほぼ終了している場合は、明らかに式（3・12）で与えられた関係に従っている。式（3・12）によるとS／V＝0のときは、加熱前後の濃度が一致することになり、Fig.3・9ではその値は0.043である。これはFig. 2・6において還元がほとんど起っていないと考えられるときの濃度（例えば1223 Kでの値）に等しい。一方S／Vが大きく、つまり試片寸法が小さくなると、

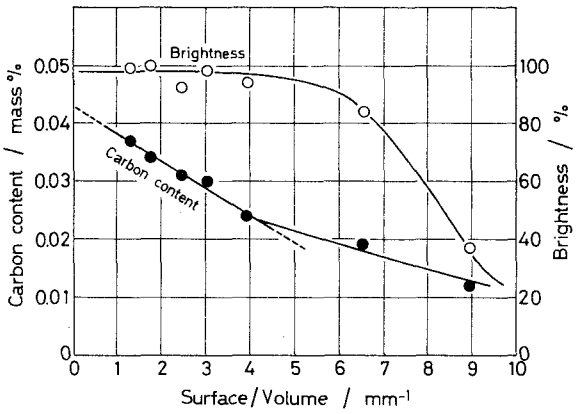


Fig. 3・9 Changes in carbon content and brightness with surface/volume. SUS 304 was heated at 1323 K for 1.8 ks in 1.33 Pa after being oxidized at 1173 K for 1.8 ks in air.

光輝度は急速に低下するとともに、その炭素濃度は上述の直線関係から高濃度側にはずれるようになる。これは、小寸法の試片では還元を完了せしめるに十分な量の炭素を保有していないために、炭素濃度の低下が著しく、それに対応してFig.3·8のP_{CO}−T曲線が低圧側に移行した結果、還元域内の加熱条件であったものが酸化域内の条件となったためと説明できる。したがって寸法がかなり小さい試片で光輝面を得るには、

(i) 昇温途中での酸化を極力抑制するために真空度を上げる（Fig. 3・1 参照)、

(ii) 還元が起こりやすいように加熱温度や真空度を上昇させる（Fig. 3・6参照)、

などの措置を取る必要がある。

(C) SUS 347 の光輝性

SUS 347 は炭素がNb やTa の炭化物として捕捉されるため、反応界面へ移動することが可能な固溶炭素の量としては非常に少なく、本試片では 1170〜1420Kで 0.004 〜 0.017 mass%と推算される[23]。その結果、Fig. 3・6でP_{CO}−T曲線はSUS 304 よりも相当下方に位置し、還元が起こりにくいことが予想される。事実、Fig. 3・3 はそのことを裏付けている。またFig. 3・2とFig. 3・4 を比較すると、1273K以下では保持時間の延長とともに、SUS 304とは逆に光輝度が低下していく。これはSUS 304には還元域の加熱条件であっても、SUS 347 では酸化域内の条件に相当するためと考えられる。

(D) 各種ステンレス鋼の光輝性

前述の式（3・8）からは固溶炭素量が増すほど、またCr量が減少するほど酸化膜が還元しやすく、光輝性の良いことが予想される。すでに3・2・2項(3)で、大略的にはその傾向にあることを指摘した。しかしながら、特定の元素のみに注目し、他元素の影響を完全に無視したのでは、当然その相関性は弱いものとならざるを得ない。そこで、もっと合理的な手段として、式（3・8）からそれぞれの鋼について P_{CO} を求め、それに対して光輝度を示すことにした。その際、P_{CO}の算出に必要な炭素の活量を求めるのに、オーステナイト単相域ではTůmaら[19][20]の理論に基づいた実験式が使えるが、オーステナイトと$M_{23}C_6$ 型炭化物の共存域では単なる実験式であり、適用外の鋼種（Table 3・2の№3、11、12、13）もあった。しかし他に適当な報告もないためTůmaらの式を便宜的に用いた。さて、このようにして得られた結果がFig. 3·10である。1323 K − 1.8 ks ではすべての

鋼が100％近くの光輝度を示しており、その値は平衡値と考えてよい。一方、1243K について、Table 3・2を見ると、保持時間を1.8 ks から9 ksに延長することによりすべての光輝度が上昇している。したがって1243K－9 ks で100％ 付近に達していない光輝度は、還元反応途中の値であると言える。ところで、還元反応は次の(i)～(iii)の各段階を経て進行すると考えられる。

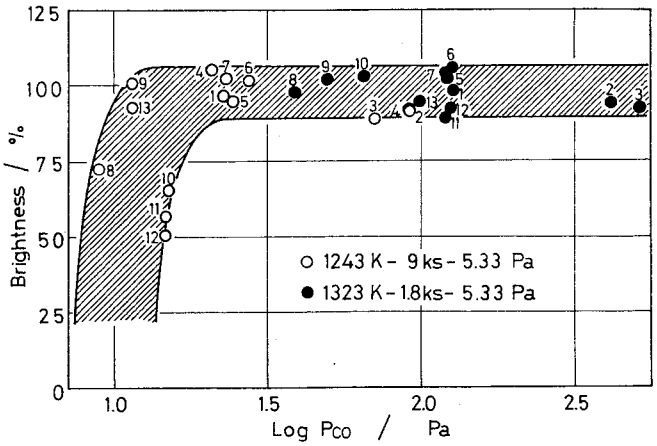


Fig. 3·10 Relationship between brightness and log P_{CO} for various stainless steels. Numerical numbers indicate specimen numbers shown in Table 3・2.

(i) 鋼と酸化膜の界面への固溶炭素の拡散

(ii) その界面での酸化膜と固溶炭素の反応

(iii) 反応によって発生したCOの除去

いま(iii)を律速段階と仮定してみると、炉内圧力をPとするとき、（P_{CO} － P）が大きいほど CO の除去速度、ひいては還元速度が大きいことが予想される。それゆえ、1243K － 9 ks － 5.33 Paという還元反応途中の一定条件のもとで種々な鋼の光輝度を比較する場合、その加熱温度での P_{CO} が高い鋼ほど（P_{CO}－P）が大きく、したがって還元が速く進行し、高い光輝度を示すことが予測される。Fig. 3・10 は多少のばらつきはあるけれども、その予測を支持する結果となっている。なお還元反応初期の1243K－1.8ks－5.33Paの場合についても全く同様な傾向を指摘できる（Table 3・2 参照）。

3・3 実験Ⅱ── 肌荒れ現象による光輝性の劣化とその防止 ──

ここでは、酸化膜消失後に現れる表面起伏、すなわち肌荒れについて、まずSUS 304における肌荒れの形成原因ならびに形成機構を解明した。そのうえでSUS 316とSUS 440Cに対しても検討を加え、肌荒れの形態を微視的に分類するとともに、それらが光輝性に及ぼす影響を個別に明らかにした。そしてそれらの結果に基づいて肌荒れの防止策ならびに抑止策を論じた。

3・3・1 実験方法

試片はオーステナイト系ステンレス鋼のSUS 304、SUS 316とマルテンサイト系ステンレス鋼のSUS 440Cで、すべて市販鋼である。その化学組成をTable 3·3

Table 3・3 Chemical compositions of stainless steels used (mass%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS 304	0.040	0.64	1.62	0.02	0.007	9.0	18.4	0.08	0.02
SUS 316	0.080	0.37	0.85	0.015	0.010	10.3	16.4	2.00	0.22
SUS 440C	1.04	0.51	0.44	0.018	0.004	0.13	17.1	0.04	0.03

に示す。冷間圧延（SUS 304、SUS 316；圧延率≒77%）、あるいは切削加工（SUS 440C）により27×35×1.1㎜の形状とした後、エメリー研摩およびバフ研摩（0.3 μm粒度のアルミナ剤使用）で1.0㎜厚さに仕上げた。その後、アセトン中で超音波洗浄を行った。

熱処理操作は、加熱および冷却ともに前章と全く同じである（2・2節参照）。真空度は5.33Paとした。

これらの試片に対して、光輝度測定、表面あらさ測定、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡による観察、X線回折分析および蛍光X線分析を行った。光輝度は加熱前の表面を基準（＝100%）にして表示した。その測定方法についてはすでに2・2節に述べた。表面あらさは、触針法のタリサーフ3型表面あらさ測定機（英国、テーラ・ホブソン社製）を用い、触針の先端曲率半径：2.5 μm、測定力：0.98 mNの条件で測定し、その結果をJIS B 0601に従って最大高さRmax、中心線平均あらさRaで表示した。蛍光X線分析はタングステン管球を用い、管電圧：40 kV、管電流：20 mAの条件で行った。Cr、Ni、Mn、Mo、Fe、Siについて、X線スペクトルはすべてKα線、分光結晶にはSiでのEDDT以外はLiFを使用し、分析結果は別に求めた検量線により定量化した。X線回折分析の手順については、後の3・3・2項(1)の(C)で詳述する。

3・3・2　実験結果

(1)　SUS 304の表面状態に及ぼす加熱温度の影響

(A)　光輝度および表面形態

Fig. 3・11に保持時間を1.8 ks と一定にしたときの加熱温度による光輝度の変化を○印で示す。光輝度は1323Kで最大となるが、それより高温ではかなりの減少が起こる。肉眼観察によると、光輝度が最大の表面は鮮明な像が映る鏡面に近い状態であるのに対して、減少した表面は銀白色の梨地状を呈し、映像はほとんど得られなかった。これらの表面を光学顕微鏡で観察した代表例として1323K および1423 Kでの状態をPhoto. 3・2 (a)、(b)に示す。いずれも粒界溝[2]や双晶溝[24]が認められるが、(b)のみには粒内の全面に特異な形態をした起伏が現れている。この粒内起伏の形成原因としては、試料表面からの合金元素の蒸発、あるいは炉内残留ガスとの反応などが考えられる。そこで、これらの現象を同時に防止、または抑制する方法として、Fig. 3・12に示すように、試片表面を試片と同材質の薄板でわずかな隙間を設けて覆い、それを処理してみた。隙間の距

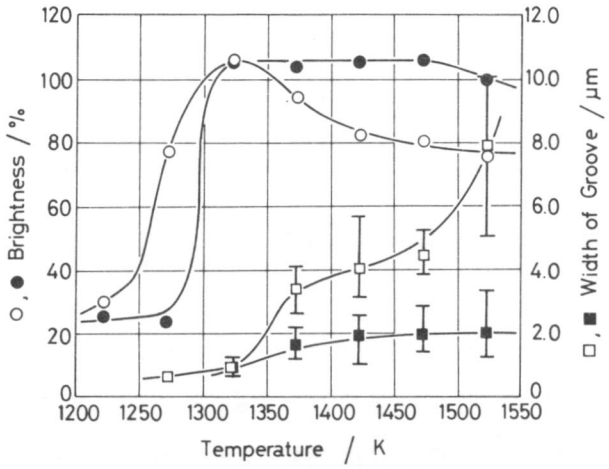


Fig. 3・11 Changes in brightness and width of groove with temperature. Unfilled and filled marks indicate values of exposed face and of covered face of SUS 304 heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa, respectively.

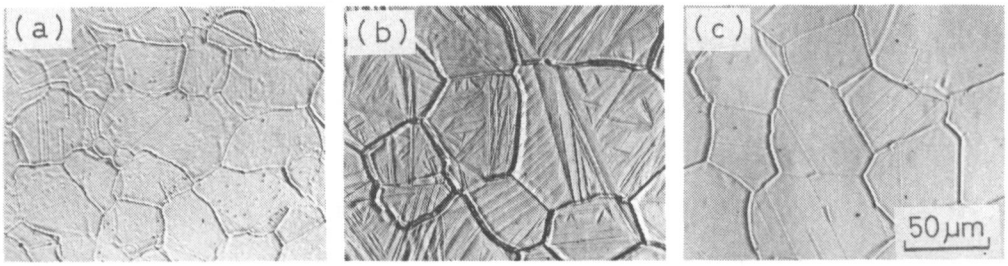
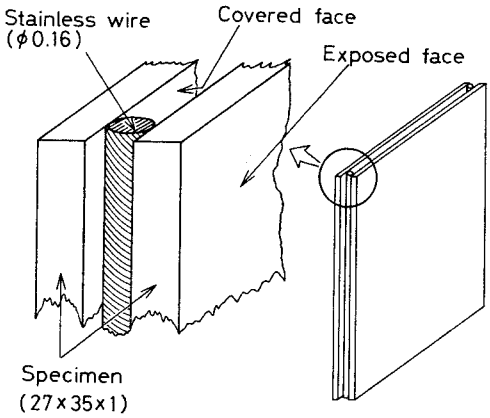


Photo. 3・2 Typical surface appearance of SUS 304 heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa at (a) 1323 K, (b) 1423 K and (c) 1423 K ; (a) and (b) were exposed and (c) was covered.

離を順に小さくして行った予備実験の結果、少なくとも0.16㎜の距離にすれば、1523Kの高温でも、ほぼ全面で粒内起伏のない表面が得られることがわかった。その表面状態の一例をPhoto．3・2(c)に示す。粒界溝や双晶溝は存在するけれど、粒内起伏は皆無であり、最大の光輝度を示した1323での表面状態（Photo．3・2(a)と酷似している。それらの光輝度をFig．3・11に●印で示したが、1323Kより高温でも光輝度低下は起こらず、1473Kまでほぼ一定であり、1523Kに至って初めて若干低下する。なおFig．3・11には粒界溝の幅も示したが、その値は表面を被覆した試片の方がはるかに小さい。

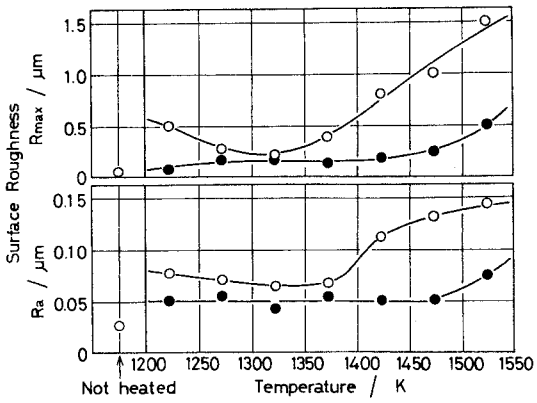


Fig．3・12 Preparation of a specimen (dimension in mm) for the purpose of suppressing a surface roughening.

以上のことから判断して、1323Kより高温で起こる光輝度の低下には粒内の起伏が大きく寄与していることはまず間違いない。この起伏の形成機構を解明するために、以下では起伏のない被覆した試片（被覆材と呼ぶ）と起伏を生じた被覆していない試片（露出材と呼ぶ）とについて、種々の調査を行い、それらの結果を比較、検討してみる。

(B) 表面あらさ

Fig．3・13は加熱温度による最大高さRmaxおよび中心線平均あらさRaの変化を調べた結果である。Rmaxは、露出面の場合、1223Kで若干高い値を示すが、温度上昇とともに1323Kまでは緩慢な減少を続ける。しかしそれ以降は逆にかなり急速に増加していく。これに対して被覆面では1323K以上でも増加は認められず、1473Kまではほとんど一定である。ただし、1523Kでは少し増加している。Raにおいて



Fig．3・13 Changes in surface roughness with temperature. Unfilled and filled marks indicate values of exposed face and of covered face of SUS 304 heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa, respectively.

も全く同様の傾向が見られる。Fig. 3・11とFig. 3・13を比較すると、少なくとも酸化膜のない1323K以上での光輝度は表面あらさの変化を忠実に反映していることがわかる。

(C) X線回折分析

Photo. 3・3 (a)、(b)に1423K-1.8 ksの加熱を行った露出材と被覆材の断面組織を示す。注目すべきは、起伏を生じた露出材の表層のみに針状の組織がほぼ均一な厚さの層をなして生成していることである。ディフラクトメータによるX線回折分析の結果、被覆材ではオーステナイト(γ)単相であるのに対して、針状組織を有する光輝度の低い露出材ではγのほかにフェライト(α)に相当する回折線が検出された。このαの生成量と加熱温度との関係を調べるに当たって、α層の厚さを光学顕微鏡で測定するには層が薄すぎる試片もあったので、本実験では下記のようにX線回折法を利用して求めた。

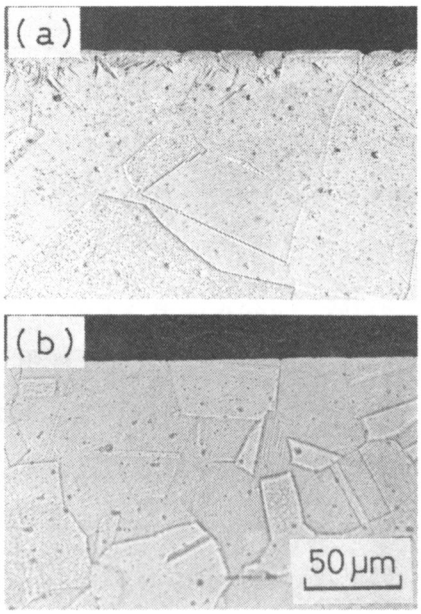


Photo. 3・3 Cross-sectional microstructures of (a) an exposed specimen and (b) a covered specimen. SUS 304 was heted at 1423K for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa.

いまγ単相の試片、ならびにγ相の表面に厚さxのα層を有する試片とを考えてみる。その場合、前者のγからの回折線の強度$I_{\gamma 0}$と後者のα層の下部のγからの強度$I_{\gamma 1}$ ($< I_{\gamma 0}$) との間には、次式の関係を導くことができる[25]。

$$x = -\frac{\sin\theta}{2\mu} \ln (I_{\gamma 1} / I_{\gamma 0}) \qquad (3 \cdot 13)$$

ただし線吸収係数μはα層と下部のγとで同じ値とする。θはX線の入射角である。

X線にはCrKα線を使用した。その理由は、後述するように、α層のある露出材の表層では主としてFeとCrの濃度が大きく変動するが、CrKα線に対するFeとCrのμは他のX線の場合よりも互いに近い値を持つこと、さらにCrKα線ではSUS 304の主成分であるFe、Ni、Crからの蛍光X線によるバックグラウンドもほぼ除去できるからである。また、試片作製時の冷間圧延に基因した結晶の配向性、および高温加熱に伴う結晶粒粗大化による回折強度の信頼性の低下を極力抑えるた

め、試片を二次元的に回転させながら回折を行った。さらに配向性に由来する誤差を最大限除去するため、互いに隣接した位置から採取した2枚の試片の同一圧延面を露出面と被覆面とにし、それぞれから I_{γ_1}、I_{γ_0} を測定した。

このようにして求めた α 層の厚さを加熱温度に対してプロットしたのがFig.3·14の実線である。光輝度低下の起こった1323K より高温のみで α が生成し、しかもその層の厚さは加熱温度とともに急速に増加している。同図には層が比較的厚い1473K、1523K加熱の試片の断面で光学顕微鏡により実測した値（●印）も合わせて示したが、式（3・13）から求めた値は実測値よりもかなり小さい。このことは、これまで便宜上 α 層と称してきた層はかなりの量の γ をも含むことを示唆している。いま計算値に補正係数kを乗じ、その値が実測値と一致するようにkの値を求めてみると、平均値として3.9が得られた。もちろんkの値は層内の α と γ の存在割合、およびそれらの分布状態などに依存するはずであり、したがってその値は加熱条件によって変動することが十分に予想される。しかし本節では、後述の結果も含めて、すべてk＝3.9として補正を行った。Fig. 3·14ではそれを破線で示した。

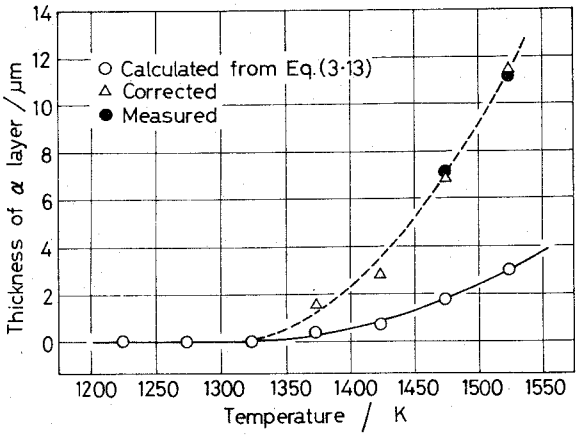


Fig. 3・14 A Change in thickness of α layer on an exposed specimen with temperature. SUS 304 was heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa.

(D) 蛍光X線分析

Fig. 3・15に加熱温度による表層の組成変化を示す。露出材の場合、Crは1323K以上で濃度減少が起こり、1523Kでは加熱前の半分近くまで低下している。Mnはすでに1223Kで濃度減少が認められ、その後温度上昇とともに徐々に低下する。これらはいずれも加熱中の蒸発が原因となっていることは疑う余地がない。これとは逆に、NiとFeは温度とともに増加する傾向にあり、とくにFeではそれが著しい。この増加はCr、Mnの減少に対応した相対的な増加と考えられる。Moは温度とは無関係でほとんど変動していない。一方、被覆材の場合、Mnの減少は起こっているが、Cr、Ni、Fe、Moにおいては温度の影響は全く、あるいはほとんど認

められない。

ところでSi のみは上記の元素とは少々異なった挙動を示す。すなわち、1223Kで、露出材と被覆材のいずれも加熱前よりはるかに高い濃度を示す。それらの表面は暗緑色の酸化膜に覆われているが、減圧下および大気中で酸化させた18Cr－8Ni鋼をそれぞれEPMA[26]、IMA[27]で分析した結果でもSi の表層への濃縮が認められている。また80Ni－20Cr合金においても同様な報告がある[28]。しかしながら本実験ではそれらの報告とは違って、一度増加した濃度が温度上昇に伴って逆に漸減し、加熱前の値に近づいていく。

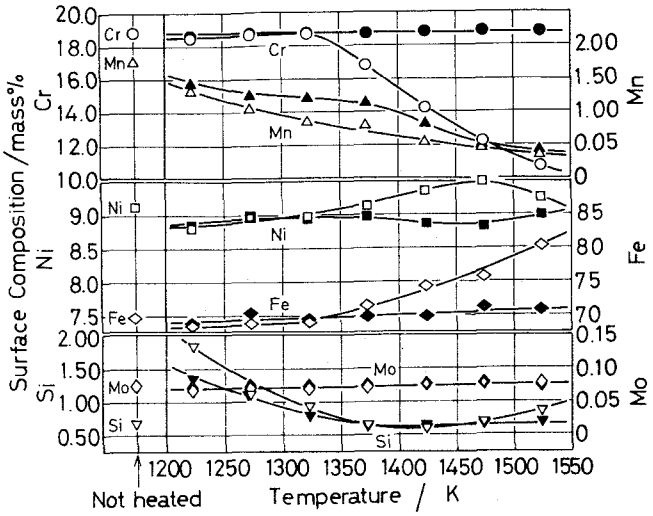


Fig. 3・15 Changes in surface composition with temperature. Unfilled and filled marks indicate values of exposed face and of covered face of SUS 304 heated for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa, respectively.

Table 3・4 Values of measurements and analysis of SUS 304 heated for various times at 1323 K in 5.33 Pa.

	Time (ks)	Brightness (%)	Width of groove (μm)*			Roughness (μm) Rmax	Ra	Thickness of layer (μm)	Surface composition (mass%) Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe
Exposed face	0	87.4	0.6	0.9	1.0	0.17	0.05	0.	18.8	9.0	0.97	0.07	1.06	70.0
	1.8	105.8	0.7	0.9	1.2	0.22	0.06	0	18.8	9.0	0.86	0.07	0.92	69.1
	3.6	102.4	1.3	1.6	2.4	0.23	0.03	0.1	18.7	9.2	0.79	0.08	0.64	71.2
	5.4	93.5	2.6	3.4	3.8	0.32	0.06	0.2	17.5	9.3	0.72	0.07	0.59	72.1
	7.2	98.0	3.2	3.8	4.8	0.73	0.08	0.6	17.4	9.3	0.67	0.07	0.49	73.5
	10.8	83.8	3.7	4.5	5.2	0.87	0.10	0.9	17.3	9.5	0.63	0.08	0.53	75.2
	14.4	84.4	4.2	4.7	6.0	1.10	0.11	1.2	17.2	9.6	0.56	0.08	0.54	76.2
	18.0	91.5	5.0	5.8	7.3	1.27	0.12	1.5	17.1	9.5	0.52	0.07	0.59	75.7
Covered face	0	72.3	0.5	0.6	0.8	0.29	0.07	0	18.9	8.9	1.23	0.07	0.95	69.1
	1.8	104.7	0.6	0.9	1.3	0.16	0.04	0	18.8	9.0	1.21	0.07	0.78	69.8
	3.6	105.2	0.9	1.1	1.6	0.14	0.05	0	18.8	9.0	1.18	0.08	0.70	69.9
	5.4	103.8	0.9	1.3	1.7	0.15	0.06	0	18.9	9.0	1.16	0.07	0.64	69.7
	7.2	104.0	0.8	1.4	2.1	0.17	0.05	0	18.9	9.9	1.12	0.07	0.65	71.2
	10.8	102.9	1.1	1.7	2.0	0.19	0.06	0	18.9	8.9	1.07	0.08	0.62	70.8
	14.4	103.4	1.3	1.7	2.2	0.17	0.07	0	18.8	9.0	1.00	0.08	0.65	69.9
	18.0	103.0	1.4	1.8	2.3	0.20	0.07	0	18.8	9.0	0.97	0.07	0.60	70.0

* Values in the first, second, and third column indicate the minimum, mean, and maximum values, respectively.

(2) SUS 304の表面状態に及ぼす保持時間の影響

1323K − 5.33 Paで保持時間を変化させた場合について、3・3・2項(1)の(A)〜(D)と全く同じ測定ならびに分析を行った。それらの結果を一括してTable 3・4に示す。露出材は3.6 ks以上の保持加熱ですべてαの生成が認められ、その量は時間の延長ともに増加している。それと同時に表面あらさも増し、光輝性は低下していく。これに対して、被覆材では、MnとSiの表面濃度の低下および粒界溝の成長とそれに基因した表面あらさのわずかな増加が認められる以外は、いずれの結果も保持時間の影響を受けていない。光学顕微鏡観察によると、αが生成し、光輝度の低下した3.6 ks以上の保持加熱の露出面のみに粒内起伏が現れていた。なお、Table 3・4の結果は、少なくとも1323Kでは、保持時間の延長が表面状態の変化に対して加熱温度の増加と同様な作用をすることを明示している(Fig. 3・11、Fig. 3・13〜Fig. 3・15参照)。

(3) SUS 316の表面状態に及ぼす加熱温度の影響

SUS 304の場合と全く同じ測定、分析を行った。それらの結果をTable 3・5に示す。光輝度が最大となる温度は1273Kであり、SUS 304の1323 Kよりも低い。

Table 3・5 Values of measurements and analysis of SUS 316 heated at various temperatures for 1.8 ks in 5.33 Pa.

Temperature (K)		Brightness (%)	Width of groove (μm)*			Rmax (μm)	Surface composition (mass%)					
							Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe
Exposed face	1223	22.5	−	−	−	0.07	16.6	10.0	0.82	2.10	1.08	69.5
	1273	99.0	1.6	2.1	2.7	0.06	15.8	10.7	0.56	2.11	0.63	70.0
	1323	98.0	1.8	2.4	3.1	0.09	15.6	10.6	0.48	2.10	0.43	70.0
	1373	97.4	2.2	3.2	4.5	0.16	14.4	11.0	0.44	2.13	0.41	72.9
	1423	98.2	3.4	4.5	5.5	0.31	13.1	11.2	0.37	2.15	0.37	75.9
	1473	90.5	4.4	6.5	7.5	0.67	10.8	11.7	0.31	2.22	0.38	80.5
Covered face	1223	42.4	−	−	−	0.08	16.1	10.4	1.02	2.09	1.11	69.6
	1273	101.6	0.9	1.3	1.8	0.06	15.8	10.6	0.87	2.11	0.44	71.1
	1323	99.7	1.1	1.6	2.2	0.08	15.9	10.6	0.82	2.11	0.44	71.4
	1373	100.6	1.5	2.3	2.9	0.09	15.9	10.6	0.62	2.11	0.40	71.0
	1423	102.9	1.9	2.5	3.0	0.13	16.1	10.5	0.61	2.11	0.45	71.4
	1473	103.0	1.2	2.9	4.1	0.21	16.0	10.7	0.46	2.13	0.42	71.0
Not heated		100	−	−	−	0.05	15.8	10.6	0.93	2.00	0.40	71.6

*Values in the first, second, and third column indicate the minimum, mean, and maximum values, respectively.

これは3・2節で述べた固溶炭素による酸化膜の還元が、本実験の試片では SUS 304よりもSUS 316の方が容易なためである。それは還元で発生する一酸化炭素の平衡分圧を3・2・3項(2)の(D)に示した手順で計算したときに、 SUS 316 の方が高いことから立証できる（例えば、1323KのときSUS 316では140.3Pa、SUS 304では52.9Paとなる）。

それはさておき、ここでもっとも注目すべき事実は、SUS 316では露出面においてもSUS 304で認められたような温度上昇による光輝度低下が起こらず、被覆面の光輝度とほとんど差がないことである。Photo. 3・4(a)、(b)は1423K－1.8 ksで加熱した露出面と被覆面の光学顕微鏡による観察結果である。SUS 304とは異なり、露出面でも粒内起伏は全く見られず、被覆面と同じ様相を呈している（Photo. 3・2参照）。ただし粒界溝の成長はやはり露出面の方で著しい。表面あらさの増加が露出面の方で大きいのはこのことを反映した結果であろう。またX線回折分析を行ったけれども、被覆材はもちろん露出材でもαは検出されず、いずれもγのみであった。蛍光X線分析の結果はSUS 304の場合（Fig. 3・15）と全く同じ傾向である。

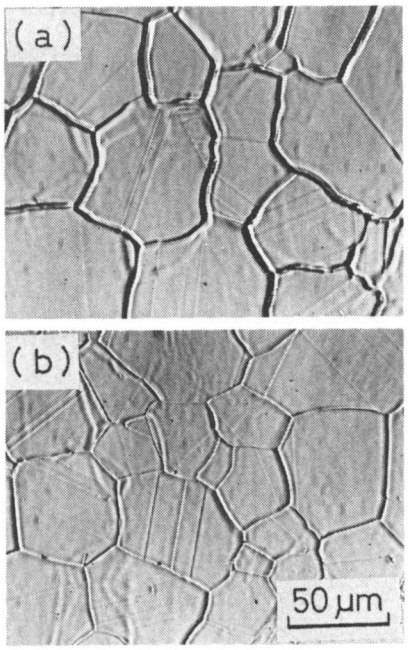


Photo. 3・4 Surface appearances of SUS 316 heated at 1423 K for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa ; (a) was exposed and (b) was covered.

(4) SUS 440Cの表面状態に及ぼす加熱温度の影響

Table 3・6に測定および分析の結果を一括して示す。露出面と被覆面の光輝度はいずれも1273K付近で最高となっている。しかしその値は約90％であり、SUS 304とSUS 316がほぼ100％、すなわち加熱前の光輝度にまで回復するのに比してかなり低い。それらの表面は、肉眼的には乳白色に近い、くすんだ状態であった。光学顕微鏡で観察すると、露出面、被覆面ともに粒内起伏が形成されていた。さらに温度が増加すると両者の面の光輝度は徐々に低下していくが、その値は露出面の方が低い。その過程での表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果がPhoto. 3・5(a)、(b)である。露出面と被覆面ともに粒界溝および粒内

Table 3・6 Values of measurements and analysis of SUS 440C heated at various temperatures for 1.8 ks in 5.33 Pa.

Temperature (K)		Brightness (%)	Width of groove (μm) *			Rmax (μm)	Surface composition (mass %)					
							Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe
Exposed face	1173	35.8	—	—	—	0.15	17.8	0.13	0.39	0.05	0.88	80.2
	1223	71.9	—	—	—	0.23	17.4	0.13	0.27	0.04	0.76	81.1
	1273	90.3	0.7	0.9	1.3	0.20	17.2	0.14	0.25	0.05	0.55	81.7
	1323	88.0	1.9	2.3	3.0	0.23	16.8	0.14	0.22	0.05	0.48	82.4
	1373	84.4	2.0	2.9	3.8	0.34	15.6	0.14	0.19	0.05	0.55	83.7
	1423	80.5	1.9	2.6	4.4	0.55	14.4	0.14	0.16	0.05	0.53	84.8
	1473	80.9	2.0	2.8	4.4	0.76	12.7	0.15	0.12	0.05	0.65	85.5
Covered face	1173	32.8	—	—	—	0.12	17.4	0.14	0.39	0.05	1.08	80.0
	1223	76.5	0.4	0.6	0.8	0.26	17.4	0.14	0.38	0.05	0.75	81.5
	1273	92.8	0.7	0.8	0.9	0.19	17.4	0.14	0.33	0.05	0.56	81.8
	1323	91.8	0.7	1.5	2.2	0.21	17.4	0.14	0.29	0.04	0.54	82.0
	1373	88.4	1.6	2.1	2.7	0.39	17.3	0.14	0.29	0.05	0.51	81.8
	1423	88.2	1.7	2.5	2.7	0.72	17.2	0.14	0.21	0.05	0.54	82.2
	1473	87.7	1.6	2.1	2.5	0.81	17.6	0.14	0.20	0.04	0.49	81.7
Not heated		100	—	—	—	0.09	17.4	0.14	0.36	0.04	0.54	81.5

* Values in the first, second, and third column indicate the minimum, mean, and maximum values, respectively.

起伏が認められる。しかし未溶解炭化物は、(b)の被覆面では単に突出しているだけであるのに対して、(a)の露出面でのそれは基地との境界で深い隙間を生じ、孔の中に浮いた感じで存在している。さらには、炭化物が孔から脱落しかかった状態や、すでに孔だけになっているのが数多く観察された。1273Kより高温で、露出面の光輝度が被覆面よりも若干低いのは、このような表面状態を反映した結果と思われる。なおSUS 440Cでは、SUS 304やSUS 316とは異なり、粒内に大きなうねりが存在した。X線回折分析の結果は、1323Kでは露出面と被覆面とで全く差異がなく、αに微量のγが混在していた。しかし加熱温度の上昇とともにγ量は急速に増大し、しかもその量は被覆材の方が多く、αからの回折線との相対強度比からすると、例えば1423Kでは露出面の2倍以上であった。一方、粒界溝の幅、表面あらさ、および蛍光X線分析の結果はすべてSUS 304とSUS 316の場合と傾向的に同じである。

3・3・3　考　察

本実験で確認された肌荒れを微視的な形態的特徴から類別すると次のようになる。( )内にそれが認められた鋼種を示す。

(i) 粒内の起伏（SUS 304、SUS 440C）

(ii) 粒界溝（SUS 304、SUS 316、SUS 440C）

(iii) 双晶溝（SUS 304、SUS 316）

(iv) 炭化物の突出、炭化物と基地との隙間、およびその隙間の成長がもたらす炭化物の脱落によって生じた穴（SUS 440C）

(v) 粒内のうねり（SUS 440C）

光輝度の低下には、程度の差はあるとしても、これらのすべてが寄与していることは間違いない。しかしながら、粒内起伏はその効果がとりわけ顕著なようである。それゆえ、まず起伏の形成原因について検討してみることにする。

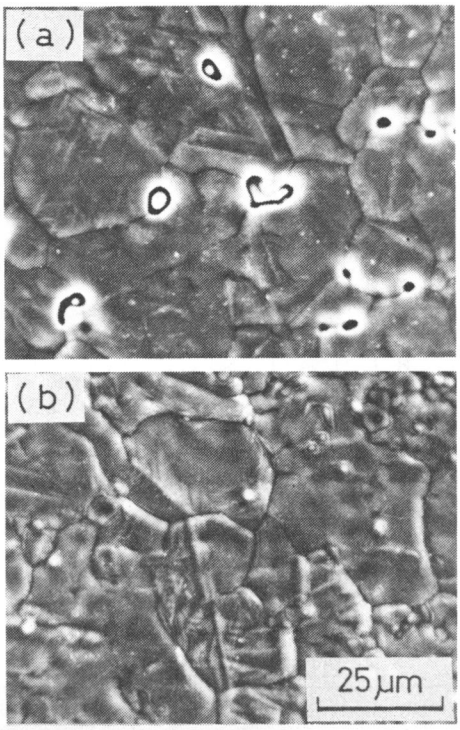


Photo. 3・5 Surface appearances of SUS 440C heated at 1423 K for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa ; (a) was exposed and (b) was covered.

本実験の結果にはある一つの明白な事実が存在する。それは、粒内起伏を生じない試片はγ単相であるのに対して、粒内起伏を生じた試片ではγ相のほかに、第2相のα相からの回折線が検出されるということである。もしこの回折線がマルテンサイト(α')相からのものであるとすれば、すべての結果が容易に理解できる。すなわち、マルテンサイト変態が起こると表面起伏が現れることは周知の事実であり†、当然その起伏は表面あらさの増加、ひいては光輝度の低下をもたらすに違いない。しかしながらマルテンサイト系ステンレス鋼のSUS 440Cではともかく、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS 304では強加工やサブゼロ、あるいは他の特殊な情況[30]を与えない限り、変態は起こらないはずである。以下では、この点について考察を加える。

---

† 逆に、表面起伏の出現をもってマルテンサイト変態の生起の根拠とすることさえある[29]。

SUS 304でも起伏が現れたのは露出材のみであり、被覆材では全く認められなかった。これら両材におけるもっとも大きな相違点はその表面組成にある。すなわちFig. 3・15に示したように、露出材のうちでも粒内起伏を生じたものだけにCr濃度の大幅な減少が認められる。Eichelman とHull[31] によると、Ni－Cr 合金鋼におけるM_S点と化学組成の関係は次の実験式で与えられる。

$$M_S = 5\{75(14.6-[Cr])+110(8.9-[Ni])+60(1.33-[Mn])+50(0.47-[Si])+3000(0.068-[C])-32\}/9+273 \quad (K) \qquad (3\cdot 14)$$

ただし〔 〕は各元素の質量濃度（%）を示す。一方、平山と小切間[32] はγの安定度を示すNi 当量を次式のように導き、この値が20.7 mass %以下のNi－Cr系ステンレス鋼では、室温への冷却でもα'が生成することを実験的に確かめている。

$$Ni\ 当量 = [Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo]+1.05[Mn]+0.35[Si]+12.6[C] \quad (mass\%) \qquad (3\cdot 15)$$

いまFig. 3・15とTable 3・4に示した表面組成を式（3・14）、式（3・15）に代入し、M_S点とNi当量を求めてみるとTable 3・7のようになる。ただしCは

Table 3・7 M_S point and Ni equivalent calculated by substituting the chemical compositions of SUS 304 shown in Fig. 3・15 and Table 3・4.

	M_S point (K)								Ni equivalent (mass %)							
Temp. (K)	1223	1273	1323	1373	1423	1473	1523	N.H.*	1223	1273	1323	1373	1423	1473	1523	N.H.*
Exposed	141	129	132	207	305	386	463	123	23.0	23.1	22.9	21.7	20.1	18.8	17.5	23.5
Covered	122	118	120	122	135	146	142		23.4	23.3	23.3	23.2	22.9	22.5	22.5	
Time (ks)	0	1.8	3.6	5.4	7.2	10.8	14.4	18.0	0	1.8	3.6	5.4	7.2	10.8	14.4	18.0
Exposed	128	132	126	172	178	171	172	183	23.0	22.9	23.0	22.2	22.1	22.2	22.2	22.0
Covered	121	120	121	118	125	121	127	130	23.3	23.3	23.3	23.3	23.2	23.2	23.1	23.0

* N.H. : Not heated.

加熱温度までの昇温途中で生成した酸化膜の還元に消費されるが、その量は微少にすぎないから（3・2・3項(2)の(B)参照）、ここでは加熱前の値（0.04 mass %）を用いた。またSiについても一定で0.64 mass %とした。その結果を見ると、

1323K以上での露出材のM_S点は室温以上で、かつNi当量は20.7％以下であり、いずれも室温でのα'生成が可能なことを示している。しかし一方では、起伏が現れた1373 K－1.8 ks、1323 K－3.6 ks～18 ksの露出材では、確かに加熱前にくらべてM_S点は上昇し、Ni当量は減少しているけれども、それらの値はα'の生成を支持するには至っていない。この矛盾点は次のように解釈することによって解消できよう。すなわち、本実験で表面組成を決定した蛍光X線分析法の分析対象深さは100 μmまでであり[33]、それはFig. 3・14に示したα'層の厚さをはるかに越えるものである。しかもEPMA分析によると露出材のCr、Mnの濃度は試片の内部から表面に向って単調に減少する分布であったことから判断すると、α'が生成した領域でのM_S点は、実際にはTable 3・7の値よりももっと高く、かつNi当量はさらに低い値であったと推察される†。事実、計算上は132 KのM_S点を有し、起伏が全く認められなかった1323 K－1.8 ksで加熱した露出材を恒温槽で冷却したところ233～228 Kで最初の起伏が現れた。これに対して同一条件で処理した被覆材では、少なくとも193 Kまでの冷却では何らの変化も起こらなかった。ただし液体窒素（77K）によるサブゼロでは起伏が形成された。

以上のことから、SUS 304を真空中で高温加熱したときに起こる光輝度低下は次のように説明できる。まず加熱中の蒸発により鋼表層のCr, Mnの濃度が減少し、そのため表層のγの安定度が低下する。つぎに不安定となったγが室温への冷却途中にマルテンサイト変態を起こし、それによって起伏が形成される。その結果、その表面は加熱前のバフ研摩面よりも光輝性が劣化する††。

ところが、同じ露出材でもSUS 316の場合は、CrとMnの濃度が大幅に減少しているにもかかわらず、起伏は形成されなかった（Table 3・5、Photo. 3・4参照）。その理由を検討するため、前と同様にしてM_S点とNi当量を求めてみた。

---

† 蛍光X線分析よりもはるかに試片表面に近い領域の分析が可能なAESあるいはESCAを用いて、真空加熱した18 Cr－8 Ni鋼の表面組成を分析した結果[34][35]はFig. 3・15の露出材における分析結果と傾向的にはほとんど一致している。このこともこの推察の妥当性を裏付けるものと考えられる。

†† エメリー研摩面などでは切り欠き傷の平滑化が起こるため、粒内起伏などが形成されたとしても、その光輝度は加熱前よりも高くなるのが普通である（Photo. 2・2、Fig. 3・8参照）。

その結果をTable 3·8に示す。ただしMs点は、式（3・14）にはMo の効果を表す項が含まれていないので、式（3·15）を考慮して、1 mass％Moが0.98mass％Niと等価であるとして計算した。計算上は、加熱前のSUS 316 は単なる冷却では絶対零度でもマルテンサイト変態が起こらないこと、つまりγが著しく安定であることを示している。Table 3・7と比較すると次のことが言える。SUS 316 は、そのγが本来SUS 304 よりもはるかに安定であるために、CrやMn の蒸発によって表層のγの安定度が低下するにもかかわらず、その M_S 点はなお室温以下にあり、マルテンサイト変態は起こらない。その結果、起伏も生じず、光輝性も劣化しない。この推察の妥当性を確かめるため、サブゼロを行ったところ、被覆材では77 K（液体窒素）でも起伏が現れないのに対して、少なくとも1423K、1473Kで加熱した露出材はそぞれ77K、193Kで起伏が形成された。

Table 3・8 M_S point and Ni equivalent calculated by substituting the chemical compositions of SUS 316 shown in Table 3-5.

	M_S point (K)							Ni equivalent (mass％)						
Temp. (K)	1223	1273	1323	1373	1423	1473	N.H.*	1223	1273	1323	1373	1423	1473	N.H.
Exposed	N.T.**	N.T.	N.T.	20	72	126	N.T.	25.1	24.8	24.4	24.1	23.4	22.4	25.0
Covered	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.		25.1	25.0	25.0	24.8	24.8	24.8	

* N. H. : Not heated. ** N.T. : Not transformed at any temperature on a calculation.

一方、SUS 440 Cはもともとマルテンサイト変態を起こす鋼種であるから、起伏を生じるのは当然である。

さて、以上粒内起伏の形成原因を明らかにしたところで、3・2節のFig. 3・8の光輝度に関する結果、すなわちSUS 304 を 1323 K − 1.8 ks − 1.33 Paの加熱をn回繰り返したときの光輝度と、1323 K − 1.8 n ks − 1.33 Paで1回だけ加熱したときの光輝度とを比較すると、前者に比して後者の方で光輝度低下が大きいことについて、その理由を考察しておく。まず後者はその試片が冷間圧延のままであることを除けば、バフ研摩の試片に対して行った3・3・2項(2)の実験と全く同一の実験であり、その結果（Table 3・4）から冷間圧延の試片での光輝度低下は粒内起伏の形成に基因していると考えてよい。これに対して繰り返し加熱では起伏は

全く形成されておらず、したがって光輝度もほとんど低下していない。これについて、1.8 ksでn回の加熱と1.8 n ksで1回の加熱との相違を考えてみると、前者では昇温途中での酸化膜生成とそれに引き続く保持加熱中での酸化膜の還元とがn回繰り返されるのに対して、後者では1回きりである。いま酸化膜は元素の蒸発に対して障壁の役割を果たすであろうことを考慮すると、1.8 ks －n回と1.8 n ks－1回は時間的な長さとしては等しくても、元素の蒸発に割り当てられた時間は前者の繰り返し加熱の方がはるかに少なく、それゆえ起伏を生じるほどのCr濃度の低下がなかったものと推察される。またその事実が蛍光X線分析によって確認できた。

ところで、SUS 316は露出面と被覆面のどちらにも粒内起伏は存在せず、粒界溝と双晶溝のみが認められる（Photo. 3・4 参照）。双晶溝の幅は粒界溝よりはるかに小さく、その存在も少ないことから光輝性にはほとんど影響しないと考えてよい。しかも両面での差もあまりない。これに対して、粒界溝は幅がかなり広く、存在量も多いうえに、その幅は露出面の方がはるかに大きい。したがって両面における光輝度を比較すれば、光輝性に及ぼす粒界溝の影響がわかるはずである。それによると、粒界溝の成長は確かに光輝度を低下させるが、その影響は非常に小さい（Table 3・5 参照）。ただし3・2・2項(2)でも示唆したように、SUS 347のように結晶粒が微細で、同一視野面積に占める粒界溝の割合が大きい場合にはかなりの影響が認められるようである。本実験においては、SUS 440 Cの結晶粒度は1423 K－1.8 ks加熱で学振番号約9で、SUS 304およびSUS 316の約6にくらべて非常に小さい。それゆえSUS 440 Cの光輝性には粒界溝もかなり影響していることが予想される。

一方、Table 3・6のSUS 440 Cの結果を見ると、1273Kでは露出材、被覆材ともにCrやMnの濃度減少はほとんどなく、しかも酸化膜も完全に消失しているにもかかわらず、いずれも加熱前の光輝度（＝100％）には達していない。これはこの鋼がもともとマルテンサイト変態を起こす鋼種のためである。また粒内の大きなうねりは（Photo. 3・5参照）、SUS 304の露出材のような表層だけの変態とは違って、バルク全体の変態であることに基因するものと推察される。真空熱処理では、熱処理後の研摩加工などは施さないのを建て前とするが、硬化がマルテンサイト変態によって達成される鋼種で、焼入後も鏡面状態を得ようとする場合、上記の二つの理由から大きな制約を受けることになろう。

以上の結果から、ステンレス鋼を真空中で高温加熱したときの肌荒れによる光輝性の劣化を抑止するには、鋼表面での蒸発を防止することによって完遂できると思われる。オーステナイト系ステンレス鋼に現れる粒内起伏は完全に阻止できる。粒界溝は、その形成機構、すなわち表面張力と粒界の界面張力とが均衡を保つ方向への原子の移動（表面拡散機構ならびに蒸発—疑縮機構）[2] から考えると、完全な阻止は困難であるが、光輝性の劣化を引き起こさない程度にその成長を抑制することは可能であろう。炭化物と基地の隙間に対しても同様に考えられる。しかしながら、マルテンサイト系ステンレス鋼の粒内の起伏およびうねりを抑止することは困難なようである。なお、蒸発防止の具体的な方法としては、不活性ガスの導入による炉内圧力の増加をはかればよい。それに関して、蒸発速度に対する不活性ガスの種類およびその圧力の影響についてはすでに有益な知見が与えられている[36][37]。

最後に、Fig.3·15 に示したSi濃度の増減の挙動について若干触れておく。高温酸化雰囲気中に置かれた合金の表面にSi が濃縮する事実は他にも報告がある[26]～[28]。武井と新居[28] は、Siが内部酸化された場合、Si 酸化物の周囲のSi（下線は固溶を表す）の欠乏部へバルクからのSiが拡散、補充される結果、Si 濃度が増加するものとしている。しかしこの考え方をここでの結果に適用したのでは、高温での減少が説明できない。ただ本実験での特殊な背景として、Cr酸化物のC による還元といった現象が存在する（3・2・3項参照）。Si酸化物のCによる還元が起こりうるか否かについては、具体的な熱力学的資料がないために、その可能性を明示できないけれども、原理的には起こり得ないことではない。仮に還元が起こったとすればSi酸化物の周囲のSi濃度は増加し、濃度勾配に従って逆に内部へ拡散していくはずであり、その結果、表面濃度も加熱前の値に向って減少するであろう。Cr酸化物の還元とSi濃度の減少とがほぼ同じ温度域で起こっているという事実はそこらの事情を示唆しているように思える。

3・4 結　言

ステンレス鋼を真空熱処理したときの光輝性に影響する因子のうち、加熱過程での因子（加熱温度、保持時間、真空度）について検討し、次の結論を得た。

(1) 加熱温度による光輝性の変化は一般に次のような傾向を示す。例えばSUS 304を真空度5.33 Paで加熱した場合、昇温途中（1173 K以下）では酸化膜が生

成するため、1173 K に到達した時点での光輝度は約 20 % と非常に低い値を示す。しかしその酸化膜は温度上昇とともに粒界近傍から徐々に消失し、1323 K では全く存在しない状態となる。その結果、光輝度は加熱前の値（100 %）まで回復する。さらにそれ以上の温度では肌荒れを生じ、光輝度は逆に低下する。

(2) 酸化膜消失は鋼中の固溶炭素による還元が原因である。SUS 347 は、炭素がNbCやTaCとして捕捉され、還元反応に寄与しうる固溶炭素が少ないために酸化膜が消失しにくい。その結果、SUS 304にくらべて光輝面が得にくい。

(3) 還元反応によって発生する一酸化炭素の分圧（P_{CO}）をパラメータとすることにより、各種ステンレス鋼における酸化膜の消失の難易を評価することができる。すなわち、P_{CO} の低い鋼ほど還元が困難で、光輝性が悪い。一般にマルテンサイト系およびフェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、耐熱鋳鋼の順に光輝性は低下した。

(4) P_{CO} と加熱温度Tの関係を表わす P_{CO} －T線図を熱力学的計算によって求める方法を示した。そしてTを横軸、真空度Pを縦軸とする座標面に P_{CO} －T曲線を描くと右上がりの曲線となり、無酸化加熱の領域、すなわち還元域は曲線の下側で与えられる。酸化膜消失に要する時間は、還元域内の温度上昇とともに急速に短縮される。

(5) それぞれの鋼種で認められた肌荒れを微視的な形態的特徴から分類すると次のようになる。

(i) 粒内の起伏（SUS 304、SUS 440C）

(ii) 粒内のうねり（SUS 440C）

(iii) 粒界溝（SUS 304、SUS 316、SUS 440C）

(iv) 双晶溝（SUS 304、SUS 316）

(v) 炭化物の突出、炭化物と基地との隙間、およびそれが発達した段階で起こる炭化物の脱落による孔（SUS 440C）

これらのうち、(i)の粒内起伏がもっとも光輝性を劣化させる。また(ii)、(iii)、(v)もそれぞれ若干ながら光輝度低下に寄与するが、(iv)の双晶溝は光輝性にはほとんど影響しない。

(6) 肌荒れの形成原因は、(i)と(ii)はマルテンサイト変態によって引き起こされる。オーステナイト系のSUS 304 では、加熱中の蒸発による表層のCr、Mn の

濃度減少に基因して、オーステナイトの安定度が低下し、そのために冷却途中でマルテンサイト変態が起こり、粒内起伏が形成される。ただし表層のみの変態であるから、粒内のうねりを生じるまでには至らない。SUS 316 の場合は、オーステナイトがもともとSUS 304 よりもはるかに安定なため、かなり蒸発があっても変態、ひいては粒内起伏の形成がない。マルテンサイト系のSUS 440Cでは鋼全体が変態するため(ii)のうねりが現われる。(iii)〜(v)は界面張力と表面張力の均衡化に対応して形成されると考えられる。

(7) 肌荒れは鋼表面からの蒸発を抑止することにより、その出現を阻止あるいは抑制できる。すなわちSUS 304 の粒内起伏は完全に阻止でき、(iii)と(v)はそれぞれの鋼で抑制効果が認められた。ただしマルテンサイト系の SUS 440C における(i)と(ii)の粒内起伏およびうねりについては、本質的にはその抑制すら困難である。

文　献

(1) N. Azzeri, L. Giuliani and G. Bombara : Corrosion－NACE, **26** (1970), 381.

(2) W. W. Mullins : J. Appl. Phys., **28** (1957), 333.

(3) 西野知良、賀川直彦：鉄と鋼, **58** (1972), 107.

(4) M. Deighton ; J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 1012.

(5) T. N. Rhodin : Corrosion, **12** (1956), 123t ; **12** (1956), 465t.

(6) H. J. Yearian, E. C. Randell and T. A. Longo : Corrosion, **12** (1956), 515 t.

(7) H. J. Yearian, W. D. Derbyshier and J. F. Radavich : Corrosion, **13** (1957), 597t.

(8) A. U. Seybolt : J. Electrochem. Soc., **107** (1960), 147.

(9) 辻　寧信, 宇田応之：日本金属学会誌, **32** (1968), 577.

(10) I. Olefjord : Metal Science, **9** (1975), 263.

(11) 片山　博：日本金属学会誌, **41** (1977), 275.

(12) W. C. Hagel : Trans. ASM, **56** (1963), 583.

(13) R. T. Grimley, R. P. Burns and M. G. Ingraham : J. Chem. Phys., **34** (1961), 664.

(14) Oxidation of Metals and Alloys, A. S. M., (1971), p. 80.

(15) D. Caplan and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 438.

(16) C. S. Tedmon, Jr. : J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 766.

(17) O. Kubaschewski and E. L. L. Evans : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press Ltd., London, (1956), p. 331.

(18) H. J. R. Perdijk : Vacuum, **20** (1970), 321.

(19) H. Tůma, P. Gröbner und K. Löbl : Arch. Eissenhüttenw., **40** (1969), 727.

(20) H. Tůma, M. Vyklický und K. Löbl : Arch. Eissenhüttenw., **41** (1970), 983.

(21) Y. Jeannin, C. Mannerskantz and F. D. Richardson : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 300.

(22) 例えば、T. S. Yun : Trans. ASM, **54** (1961), 129.

(23) 松本博人，内山米雄：日新製鋼技報，№ 35, Nov., (1976), 12.

(24) J. M. Blakely and H. Mykura : Acta Met., **11** (1963), 399.

(25) カリティ著，松村源太郎訳：X線回折要論，アグネ，(1969), p. 273.

(26) R. K. Wild : Corros. Sci., **17** (1977), 87.

(27) V. Leroy, J. P. Servais and L. Habraken : C. R. M., № **35** (1973), 69.

(28) 武井　厚，新居和嘉：日本金属学会誌，**40** (1976), 32.

(29) 例えば，M. J. Bibby and J. G. Parr : J. Iron Steel Inst., **202** (1964), 100.

(30) W. Pepperhoff und H.-E. Bühler : Arch. Eissenhüttenw., **33** (1962), 711.

(31) G. H. Eichelman, Jr. and F. C. Hull : Trans. ASM, **45** (1953), 77.

(32) 平山俊成，小切間正彦：日本金属学会誌，**34** (1970), 507.

(33) 佐藤公隆，田村一二三：真空，**17** (1974), 385.

(34) R. K. Wild : Corros. Sci., **14** (1974), 575.

(35) R. L. Park, J. E. Houston and D. G. Schreiner : J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972), 1023.

(36) E. Fromm : Met. Trans. A, **9 A** (1978), 1835 .

(37) I. Langmuir : J. Amer. Chem. Soc., **35** (1913), 931

第4章　油焼入時に起こる鋼表面の汚染とそれによる光輝性の劣化

4・1　緒　　言

前章までに真空熱処理したステンレス鋼の表面の光輝性について、それに及ぼす各種因子の影響を検討してきた。すなわち、第2章では熱処理前における鋼表面の調整状態の影響を、また第3章では加熱条件（加熱温度、保持時間、真空度）に関連して、それぞれ酸化膜の生成、消失の挙動および肌荒れが光輝性に及ぼす影響を調べた。そして優れた光輝性を得るための多くの知見を提示することができた。しかしながら、その一連の実験において採用した加熱後の冷却の方法は、Fig 2・1に示したような竪型の外熱式真空熱処理炉の炉心管下方の水冷部に設置した軟鋼板の上に試片を落下させて、真空中で自然冷却する方法であった。したがって、焼入冷却途中での冷却剤による鋼表面の汚染をほぼ完全に防止でき、目的とする因子の影響のみを調べることができたわけであるけれども、実際の熱処理、とくに焼入れにおいては焼入冷却剤による表面汚染の問題は避けて通れないものである。焼入冷却には、鋼の焼入性や寸法に応じて、通常、衝風冷却、油焼入れ、水焼入れ、さらには目的に応じて熱浴焼入れなどが使い分けられているが、真空焼入れではガス冷却および油焼入れの場合がほとんどである（1・3節参照）。ただし現状を言えば、本来なら油焼入れを行うべき場合でもガス冷却で代用しようとする傾向にあり、加圧ガス冷却方式の開発[(1)]はその典型的な現れである。その理由は、ガス冷却での光輝性は優れているが、油焼入れでは鋼表面の汚染が起こり、光輝性が著しく損われるからである。この表面汚染とそれに関連する諸現象こそが本章以下第10章までの検討課題にほかならない。

まず本章では、加熱中の光輝状態を焼入後もそのまま維持しうる焼入冷却剤を見出だすことを目的とし、各種の冷却剤へ焼入れした鋼の光輝性を調べた。その結果に基づき、とくに焼入油を対象に同様な実験を行った。その実験で、鋼種によっては従来の報告[(2)〜(4)]とは全く異質な汚染形態が現れることを知るとともに、その現象が焼入温度と密接な関係を有することを指摘した。

4・2　実験方法

試料は市販のSUS 304、SK 5およびSKH 9を用いた。その化学組成をTable 4・1

に示す。試片寸法は、SUS 304は17×25×2㎜、SK 5はφ12×10㎜、SKH 9はφ18×25㎜であり、SUS 304とSK 5はアルミナ剤(粒度0.3 μm)を用いてバフ研摩した。SKH 9は冷間成形材そのままの表面状態とした。その他目的に応じて各種鋼

Table 4・1 Chemical compositions of steels used(mass%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co	Cu
SUS 304	0.04	0.64	1.62	0.02	0.007	9.0	18.4	0.08	—	—	—	0.02
SK 5	0.80	0.29	0.27	0.01	0.012	—	—	—	—	—	—	—
SKH 9	0.86	0.21	0.27	—	—	—	3.67	5.01	5.62	1.84	0.14	—

を用いたが、その化学組成および試片寸法については後述する。いずれの試片もアセトンで脱脂洗浄してから焼入れに供した。

焼入れは、SUS 304とSK 5はFig.2・1に示した竪型の外熱式真空熱処理炉を用いて行った。あらかじめ炉全体をアルゴンガス(公称純度99.99%)で置換しておき、中間弁を閉じてから加熱室のみを排気する。次に、昇温および保持加熱した後、アルゴンガスで任意の圧力まで増圧し、中間弁を開き、直ちにヒューズを溶断して、試片を焼入冷却剤の中へ落下させ、焼入れした。一方、SKH 9は、工業用真空熱処理炉(中外炉工業㈱製、VIBO 452型)を用いて焼入れした。炉の構造および熱処理操作については、すでに1・3節で詳述した。焼入冷却剤に関しては、次節の実験結果の各項で述べることにするが、液温はすべて室温とした。

光輝度測定も前章までと全く同様であり、加熱前の試片表面を基準(= 100%)にして表示した(2・2節参照)。

4・3 実験結果および考察

4・3・1 各種焼入冷却剤における光輝性

従来の熱処理法において、SUS 304の固溶化熱処理は水焼入れをすることが多い。そこで、SUS 304を、加熱中の光輝状態がもっとも良好な1323K−1.8ks−5.33Paを加熱条件に選び(Fig.3・1参照)、水道水(非脱気)に焼入れしてみたところ、Table 4・2に示すように、非常に低い光輝度しか得られなかった。その表面には

極めて均一な、かつ光沢のある濃青色の着色が認められた。水道水の塩素分、鉄分などの影響が考えられるため、蒸留水（非脱気）を使用してみたが、光輝度および着色状態ともに水道水の場合と全く同じであった。多賀谷と田村[2]は、Cr－Mo肌焼鋼の光輝焼入れ（1123K－0.9ks、水素気流中）において、水道水と蒸留水のいずれも煮沸を行うことにより光輝性は著しく向上することを示し、水焼入れで光輝性が悪いのは溶存酸素が原因であるとしている。そこで、水道水と蒸留水を減圧下で沸騰処理後、アルゴンガスを1時間吹き込み、ほぼ完全に脱気したものに焼入れしてみたけれども、結果は全く非脱気水と同じであった。この相対立する結果は、SUS 304がCrを多量に含有しているためとも考えられるので[2]、試片を純鉄（20×40×0.6㎜、C：0.007、Si：0.00、Mn：0.17、S：0.009、P：0.008、mass％）に変えて焼入れしてみたが、やはり濃青色の着色を生じ、光輝度も20％前後の低い値しか示さなかった。したがって、本実験の結果からは、水焼入れで光輝性が低い原因を溶存酸素以外に求めなければならない。その一つに、水蒸気による酸化が考えられる。そのことは少なくとも熱力学的には十分予測できることである。

Table 4·2 Brightness of SUS 304 quenched in water and aqueous liquids. SUS 304 was heated at 1323 K for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa.

Water and aqueous liquids	Brightness(%)
City water(Not deaerated)	20.5
Distilled water (Not deaerated)	22.6
City water(Deaerated)	23.4
Distilled water(Deaerated)	20.6
$Na_2B_4O_7$ saturated solution	39.1
NaF saturated solution	23.7
5％ LiCl solution	15.2
10％ LiCl solution	16.8
5％ NaCl solution	18.4
10％ NaCl solution	18.1
5％ KCl solution	19.3
10％ KCl solution	14.8
5％ KOH solution	13.9
10％ KOH solution	16.2
5％ NaOH solution	60.8
20％ NaOH solution	71.6
10％ Na_2CO_3 solution	39.9
20％ Na_2CO_3 solution	41.3
Vacuum quenching oil*	65.9

* Oil A shown in Table 4·3.

次に脱気蒸留水に対して添加剤による光輝性の改善を試みた。まず、溶接用のフラックスやインヒビターとして使われる$Na_2B_4O_7$(ほう砂）やNaFなどを添加したが、それほど効果は認められなかった。一方、水蒸気による酸化を想定し、冷却途中の蒸気膜段階の消滅を目的として[5][6]、LiCl、NaCl、KCl、KOH、NaOH、

Na_2CO_3などを種々の濃度で添加してみた。塩化物およびKOHはむしろ逆効果で、試片表面は灰黒色ないしは黒色を呈し、光輝度は14～19％であった。Na_2CO_3は若干向上し、約40％を示した。しかしながらNaOHの添加は著しい改善が認められ、60～70％の光輝度が得られた。その理由は全く不明であるが、ステンレス鋼の脱スケール処理にNaの強還元性を利用する方法[7]もあることから、Naが何らかの影響を及ぼしているように思われる。ただNa_2CO_3、$Na_2B_4O_7$では多少なりとも改善効果があるのに対してハロゲン化物のNaCl、NaFでは効果が認められなかった。いずれにしても水および水溶液は光輝焼入れには適していないと考えられる。これに対して、真空熱処理用焼入油では約66％の光輝度が得られた。そこで、以下では焼入油に狙いを絞って検討を加えてみた。

前述の純鉄試片を1173K－1.8ks－5.33Paで加熱した後、Table 4・3に示す真空熱処理用焼入油A～G、鉱油H～Kに焼入れしたときの光輝度をTable 4・4に掲げる。比較のため脱気蒸留水、菜種油、流動パラフィンについての結果も示

Table 4·3 Properties of quenching oils used.

Quenching oil *		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Specific gravity at 288 K		0.8817	0.8822	0.8718	0.8708	0.8706	0.8710	0.8727	0.8593	0.8782	0.8752	0.8922
Flash point (K)		503	452	457	453	443	463	481	465	453	523	553
Fire point (K)		532	469	478	469	462	478	505	495	475	570	579
Viscosity ($\times 10^{-6} m^2 s^{-1}$)	311 K	51.65	16.24	19.65	19.47	17.88	19.35	38.34	20.85	21.35	106.0	375.0
	323 K	30.29	10.57	13.28	10.10	11.47	12.56	22.72	14.31	14.72	—	—
	373 K	7.01	3.40	4.20	3.73	3.58	3.92	5.71	3.65	3.33	11.10	27.00
Viscosity index		101.0	86.0	121.5	78.5	84.0	108.5	96.0	15.3	113.3	103.9	136.2
Residual carbon (mass %)		0.18	0.06	0.04	0.04	0.06	0.50	0.16	—	—	—	—
Acid value (KOH mg/g)		0.00	0.427	0.365	0.00	0.120	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00

* A～G are vacuum quenching oils ; H～K are mineral oils.

Table 4·4 Brightness of iron specimens quenched in oils shown in Table 4·3.*

Quenching oil	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Liquid paraffin	Rape seed oil
Brightness (%)	97.1	96.3	94.1	98.2	97.6	81.8	93.5	90.7	98.4	87.4	89.3	83.6	98.7

* Iron plates, 20× 40 × 0.6 mm, were quenched after being heated at 1173 K for 1.8 ks under a pressure of 5.33 Pa. Oils were deaerated prior to quenching.

す。水はやはり濃青色の着色を生じ、光輝度は低い。焼入油はいずれも良好な光輝度を示しているが、F油は若干低い。これは残留炭素が多いためと考えられる[(2)(8)]。菜種油は極めて良い光輝度が得られ、その点では多賀谷と田村[(2)]の結果と一致するが、本実験の場合は局部的に薄い黒褐色の着色部（光輝度：55.6％）を生じ、均一性において真空熱処理用焼入油や鉱油よりも劣っていた。流動パラフィンはかなり広い部分にわたってわずかに黄味がかった着色が認められ、若干低い光輝度を示す。

以上の結果から判断すると、加熱中の鋼表面の光輝状態を焼入後も維持するには焼入油がもっとも有望であり、水および水溶液ではその適性に著しく欠けると考えられる。

4・3・2　SK 5の光輝性

真空油焼入れでは、1・3節にも述べたように、被処理材は加熱時の真空状態から大気圧に向かっての増圧途中で油中に浸漬される。そこで大気圧以下の任意の圧力下でSK 5を油焼入れし、その光輝性を調べた。加熱条件は1073K−0.6 ks−5.33Paとし、焼入油はTable 4・3のA～Kの油を常温で用いた。Fig. 4・1とFig. 4・2はそれぞれ真空熱処理用焼入油と鉱油についての結果である。いずれの場合も焼入時の圧力の影響はほとんど認められない。したがって、光輝性の観点から見た真空熱処理用焼入油としての適性は、実際の焼入冷却は減圧下で行われるけれども、大気圧下での焼入れの結果だけで評価しても差しつかえないと考えられる。ところで光輝度は焼入油の種類によってそれぞれ異なった値を示しているが、全体的に80％以上の高い値であり、SK 5ではマルテンサイト変態に基因した光輝性の劣化（3・3節参照）も相乗しているであろうことを考慮すると、いずれも光輝性の維持に優れた冷却剤であると言える。もちろん、個々の焼入油における光輝度の相違は、油の性状や組成に関係すると考えら

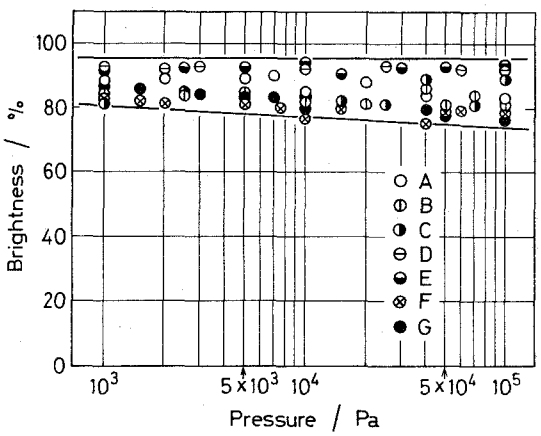


Fig. 4·1 Changes in brightness with pressure on quenching. SK 5 was quenched in vacuum quenching oils A~G shown in Table 4·3 aftar being heated at 1073 K for 0.6 ks in 5.33 Pa.

れるが、種々の添加剤の入った市販の真空熱処理用焼入油を用いたために、その本質については言及できない。ただFig. 4・2の鉱油については、多賀谷と田村[2]が指摘しているように、粘度が高い油ほど光輝性が低い傾向にある。

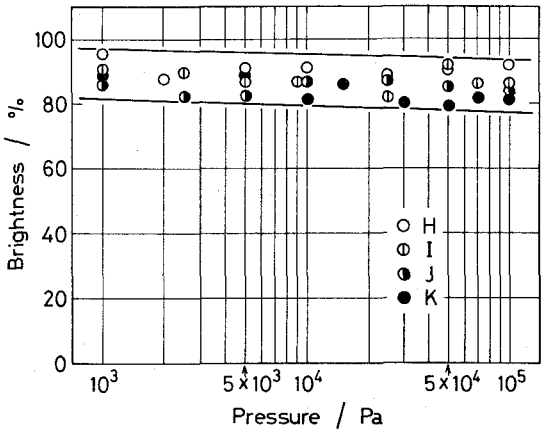


Fig. 4·2 Changes in brightness with pressure on quenching. SK5 was quenched in mineral oils H~K shown in Table 4·3 after being heated at 1073 K for 0.6 ks in 5.33 Pa.

4・3・3　SUS 304の光輝性

これまでの結果から、真空熱処理においてはステンレス鋼の固溶化処理と言えども冷却剤としては焼入油を用いざるを得ないようである。そこでTable 4・3のA油について、20×30×2.5㎜および20×30×4.8㎜のSUS 304を種々の温度から焼入れしたときの光輝性を調べたところ、Fig. 4・3に示すような結果を得た。ただし、1323 Kより低温では試片表面に酸化膜が生成していることが予測されるため、あらかじめ1323K−1.8 ks−5.33Paの加熱により酸化膜を消失させ、その後所定の温度で0.9 ks均熱してから焼入れを行った（3・2・2項参照）。さてFig. 4·3で注目すべきことは、1300K以下での光輝性は極めて良好であるのに対して、それを越えると急速に劣化していくことである。1350K以上での試片表面は完全な黒色を呈しており、その光輝度は約5％と極度に低い値である。この試片をX線回折分析したところグラファイトの回折線が検出された。したがって黒色の付着物は煤であると考えられる。この煤は試片表面に極めて強固に焼き付いており、容易には除去することができなかった。このような表面汚染はこれまでの報告[(2)〜(4)(8)]とは全く異質なものである。またその

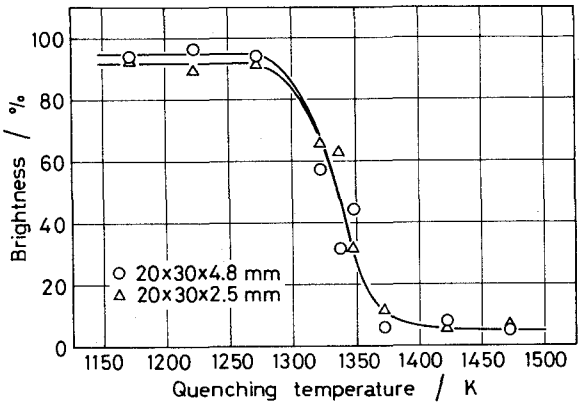


Fig. 4·3 Changes in brightness with quenching temperature. SUS 304 plates were quenched in a vacuum quenching oil A shown in Table 4·3 after being heated for 1.8 ks in 5.33 Pa.

汚染が起こるか否かが、単なる鋼種と焼入油の種類との組み合わせによって決まるものではなく、焼入温度に依存している事実はとくに注目されるべき点である。

4・3・4　SKH 9の光輝性

Fig. 4・4 (a)～(c)に工業用炉を用いて焼入れしたときの光輝度を示す。同図にはガス冷却の結果、および焼入後843K−3.6ks−1.33 ×10^{-2}Paで2回焼もどししたときの結果も合わせて示した。冷却ガスには窒素ガス（公称純度：99.99%）を使用した。焼入油はTable 4・3のA油で、撹拌を行った。Fig. 4・4 の(a)、(b)、(c)はそれぞれ焼入温度、保持時間、真空度の影響を調べたものである。第一に言えることは、いずれの場合も油焼入れでの光輝性が非常に悪いことである。その表面にはやはり煤の析出が認められた。ただSUS 304 の場合とは違って、完全な黒色ではなく、灰黒色を呈していた。ここでの焼入温度は1453K 以上であり、これはSUS 304 で黒色の着色が起ったときの焼入温度（1350K以上、Fig. 4・3参照）をはるかに上回っている。そこで1473K−0.9ks−1.33Paで加熱した試片を、まず1273Kおよび1073K までガス冷却し、その後ただちに油焼入れしたところ、それぞれ75.2%、128.8%の光輝度が得られ、とくに後者はガス冷却の場合とほとんど同じ光輝状態を示していた。したがって、煤の析出を伴った表面汚染が起こるか否かは、単なる焼入温度ではなく、試片が油中に浸漬される直前の温度が大きな因子であると考えられる。なお、ガス冷却の

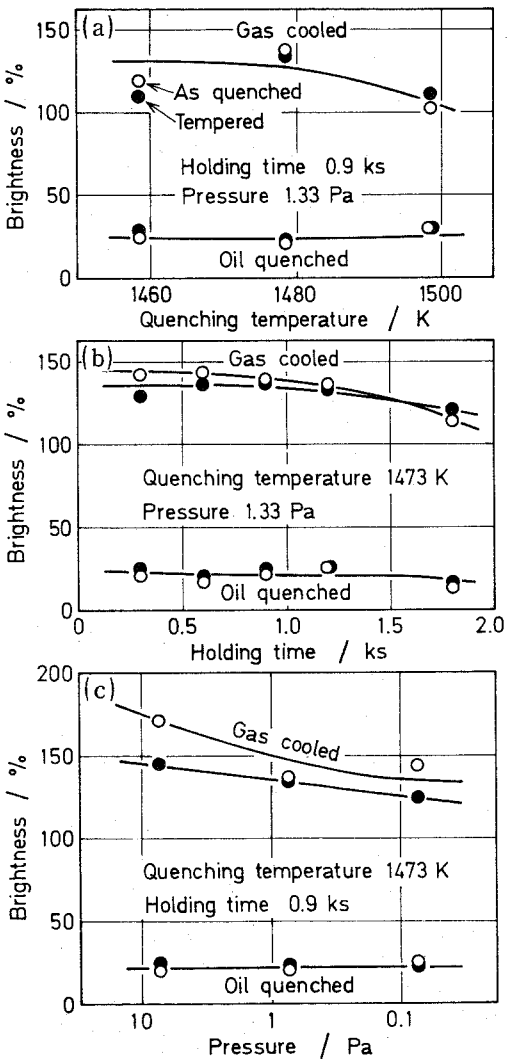


Fig. 4・4 Brightness of SKH 9 heat-treated with a vacuum furnace shown in Fig 1・1. A vacuum quenching oil A shown in Table 4・3 was used.

結果については、すべての光輝度が100％以上であり、加熱前よりも高くなっている。これは冷間成形材をそのまま試片として用いたため、成形時の加工傷が加熱中に平滑化し、それによって大幅な光輝度上昇がもたらされたものと推察される（23・3項参照）。また焼入温度や保持時間の増加、および真空度の上昇に伴い光輝度が減少する傾向にあるが、これは肌荒れの影響として理解できる（3・3・2項(4)参照）。

4・3・5　各種鋼の光輝性

4・3・3項および4・3・4項の結果から、真空油焼入れで起こる煤の析出を伴った表面汚染は焼入温度（正確には油中浸漬時の試片温度）と密接な関係があることは明白である。そこでTable 4·5に示す各種の鋼をそれぞれの規格内の温度から焼入れし、光輝度を調べた。焼入炉は竪型炉（Fig. 2·1）、焼入油はA油（Table 4·3）を使用した。保持時間はSUS 304とSKH 9の1.8 ks以外はすべ

Table 4·5 Chemical compositions of steels used (mass%).

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	W	Cr	V	Co	Cu	Quenching temperature on standard (K)
SK 7	0.64	0.22	0.46	0.018	0.011	0.17	—	—	0.18	—	—	0.09	1033—1093
S 15 C	0.17	0.25	0.48	0.015	0.013	0.04	—	—	0.12	—	—	0.17	
SUJ 2	1.03	0.16	0.43	0.009	0.006	0.18	—	—	1.08	—	—	0.04	1073—1113
SNC 2	0.31	0.20	0.52	0.010	0.019	2.93	—	—	0.84	—	—	0.04	1093—1153
SNCM 9	0.47	0.19	0.79	0.009	0.016	1.86	0.24	—	0.91	—	—	0.12	1093—1143
SKT 4	0.53	0.21	0.81	0.014	0.009	1.72	0.36	—	0.83	0.13	—	0.19	1093—1153
S 45 C	0.46	0.17	0.67	0.012	0.018	0.05	—	—	0.15	—	—	0.09	1053—1143
SCM 3	0.37	0.24	0.72	0.021	0.009	0.16	0.18	—	1.08	—	—	0.07	1103—1153
Pure iron	0.007	0.00	0.17	0.008	0.009		—	—	—	—	—	—	
SUS 304	0.04	0.64	1.62	0.020	0.007	9.0	0.08	—	18.4	—	—	0.02	1283—1423
MCZ*	0.32	0.28	0.46	0.013	0.017		2.93	—	3.07	0.49	—	0.13	1273—1323
SKD 61	0.40	0.87	0.35	0.022	0.010		1.33	0.00	5.00	0.84	—	0.09	1273—1323
SKD 11	1.49	0.34	0.44	0.022	0.006		0.83	—	11.23	0.27	—	—	1273—1323
MDC*	0.45	0.35	0.39	0.017	0.004		0.43	4.12	4.20	1.89	3.99	—	1373—1473
NX 3*	1.34	0.37	0.32	0.013	0.007		4.97	5.78	4.15	4.20	—	—	1453—1513
MOD 2*	0.54	0.21	0.25	0.021	0.009	0.10	3.87	2.02	4.43	1.24	—	0.07	1373—1473
SKH 9	0.89	0.32	0.31	0.011	0.008		4.95	5.78	3.80	1.93	0.18	—	1473—1523

* MCZ, MDC and MOD 2 are not put on JIS ; MCZ and MDC are hot-work tool steels, and MOD 2 is a matrix steel for SKH 9. NX 3 is equivalent to SKH 54 on JIS.

て0.9 ks、真空度は5.33Paとした。このようにして得られた結果がFig.4・5である。多少のばらつきはあるものの、1300K以上から焼入れる鋼種は明らかに光輝度が低下しており、1400K以上では試片表面は完全な黒色状態を呈し、その光輝度は10%以下を示す。ところで1400K以上もの高温から焼入れる鋼種は例外なく多量の合金元素を含有している。それゆえ、煤の析出を伴った表面汚染が合金元素の存在に基因していることも予想される。そこでC以外の元素をとくに合金元素として含まないS15Cを1073～1543Kで焼入れしてみたけれども、やはり1300K以上で急速に光輝度を減じ、1400K以上では多量の煤の析出が認められた。

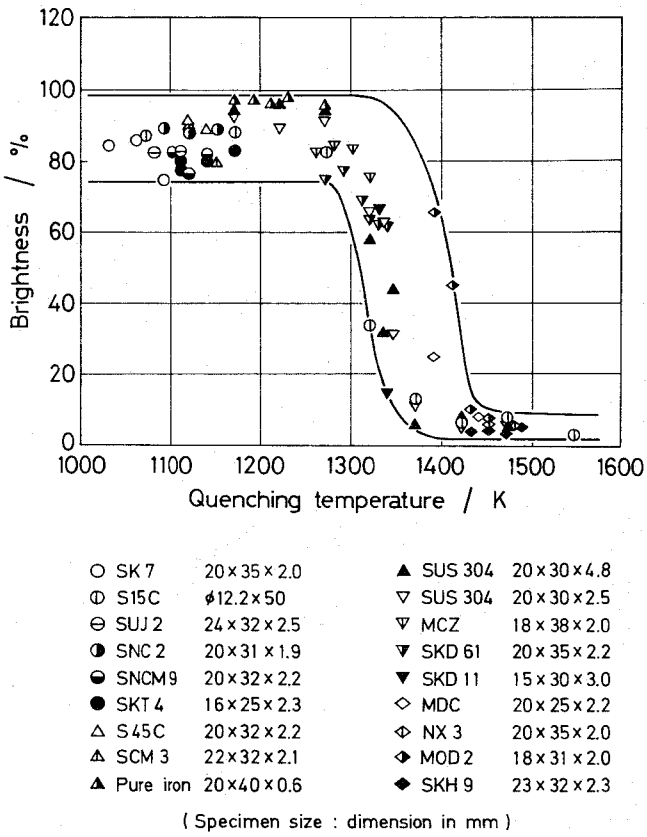


Fig.4・5 Changes in brightness of various steels with quenching temperature. A vacuum quenching oil A shown in Table 4・3 was used. Holding time, 1.8 ks for SUS 304 and SKH 9, and 0.9 ks for the other steels ; pressure, 5.33 Pa.

したがって、煤の析出を伴った表面汚染の生起は焼入温度に支配されているのであって、鋼種には関係しないと言える。ただしその汚染が高温からの焼入れの場合にだけ起こる関係上、実際にそれが問題となる鋼種は高速度鋼やステンレス鋼などに限定されてくる。不都合なことには、真空熱処理で対象とする鋼種は高速度鋼、ダイス鋼、ステンレス鋼がかなりの割合を占めており、本実験で認められた汚染現象は真空油焼入れを決定的に不利ならしめる現象であると言わざるを得ない。ただ4・3・4項で述べたように、最初に焼入温度から適当な温度までガス冷却し、その後、ただちに油焼入れする方法は、汚染の防止に一つの活路が見出だせそうである。

これについては第８章において詳しく論じる。

４・４　結　　言

真空加熱中の鋼表面の光輝状態を焼入後も維持しうる焼入冷却剤を見出だすことを目的として、各種焼入冷却剤に焼入れした鋼の光輝性を調べ、以下の結論を得た。

(1)　水および水溶液類は光輝焼入冷却剤としては全く適さない。水焼入れで光輝性が悪いのは溶存酸素が原因ではなく、他の要因を考えるべきである。水に水酸化ナトリウムを添加すると光輝性は著しく改善される。

(2)　焼入油での光輝性は全体的に良好である。大気圧下の焼入れで光輝性の良い焼入油は減圧下の焼入れでも良好な光輝性が得られる。したがって真空熱処理用焼入油を光輝性の点から評価するには大気圧下の焼入れの結果だけで十分である。

(3)　SUS 304 およびSKH 9の油焼入れでは、従来の報告とは全く異なった様相の表面汚染、すなわち煤の析出や焼き付きによる汚染が起こり、光輝性は極度に劣化する。この現象は焼入温度と密接な関係があり、鋼種のいかんにかかわらず、約1350 K 以上から油焼入れした場合にのみ起こる。この汚染を防止するには、最初に焼入温度から適当な温度（約1270 K 以下）までガス冷却し、その後ただちに油焼入れすることで達成できる。

文　　献

(1)　中村勝朗：熱処理，**21**（1981），39.

(2)　多賀谷正義，田村今男：金属表面技術，**7**（1956），261.

(3)　多賀谷正義，田村今男：金属表面技術，**9**（1958），126；**9**（1958）448.

(4)　多賀谷正義，田村今男，田中　貢：金属表面技術，**11**（1960），629.

(5)　多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，B－**15**（1951），589.

(6)　多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**16**（1952），108；**16**（1952），652.

(7)　長谷川正義　監修：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，（1976），p.626.

(8)　中村　衛，綱沢栄二，山中久彦：大阪府立工業奨励館報告，**54**（1971），32.

第５章　真空油焼入れした高速度鋼に現れる白層

５・１　緒　　言

前章において、真空焼入れで良好な光輝性を得るための焼入冷却剤としては焼入油がもっとも適切であるとの結論を得た。反面、焼入油では、焼入条件によっては煤の析出や焼き付きによる鋼表面の汚染が起こり、その光輝性が極度に劣化することがあることも知った（４・３・３項～４・３・５項）。この汚染は、鋼種には関係なく、その焼入温度が高温（約1350 K以上）の場合にのみ起こる（４・３５項）。それゆえ、真空熱処理では高速度鋼、ダイス鋼およびステンレス鋼などのように焼入温度の高い高合金鋼を対象とすることがほとんどである関係上、上記の現象は極めて不利なものであると言わざるを得ない。しかしながら、このような形態の汚染については過去に全く報告例がなく、したがってその原因も不明である。そこで、汚染原因の究明を目的として、その焼入温度が高いがゆえにもっとも汚染の起こりやすい高速度鋼を取り上げ、調査、検討を行ったところ、次の事実が明らかとなった。すなわち、真空油焼入れしたSKH ９を焼もどしした後、断面を研摩、腐食すると、その表面に厚さ数十μmの白色の層（以下、白層と呼ぶ）が生成していることが認められた。しかも白層が生成したSKH ９は例外なく表面汚染が起こっていたことから、表面汚染の生起と白層の生成は同一の原因に由来していることが予想される。同様な白層の存在については、Malim[1]も真空油焼入れしたバナジウム系高速度鋼（SKH １０相当）において確認はしているけれども、それ以外のことは何も述べていない。

本章では、白層の組織解析および元素分析を行い、その組織的特性を明らかにするとともに、焼もどし特性についても調べた。そして得られた結果の相互関係を検討し、そのうえで白層の生成原因ならびに鋼表面の汚染原因を解明した。

５・２　実験方法

試料は市販のモリブデン系高速度鋼SKH ９を用いた。その化学組成、および試片の寸法、形状をTable ５･１に示す。試片Ｉはバフ研摩、試片Ⅱは冷間成形材のままの表面状態とし、アセトンで脱脂洗浄してから熱処理に供した。

熱処理は油焼入れとガス冷却が可能な工業用真空熱処理炉を用いた（１・３節参

照）。温度測定は高純度アルミナ管で保護されたW-Re 熱電対を炉内中央部に挿入して行ったが、昇温途中の試片温度は計器指示温度よりもかなり低く、かつ試片の表面部と中心部で温度差が認められた。そこで1123K−0.9ks の予熱を施したところ、これらの差は著しく修正され[2]、本実験の目的には満足しうる精度が得られた。熱処理条件は、焼入温度：1453〜1493K、保持時間：0.3〜1.8ks、真空度：13.3〜0.133Paで、焼入方法は油焼入れとガス冷却の2種類とした。また目的に応じて別

Table 5·1 Chemical compositions, sizes, and forms of high speed steels used.

Specimen	Composition (mass %)								Size and form (mm)
SKH 9	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Co	
I	0.89	0.31	0.31	3.80	4.95	5.78	1.93	0.18	ϕ32×3, Disk
II	0.86	0.21	0.27	3.67	5.01	5.62	1.84	0.14	ϕ18×25, Cylinder

に製作した竪型の外熱式真空熱処理炉（装置はFig. 2·1、操作は4・2節参照）も用いた。いずれの場合も冷却ガスは窒素ガス（公称純度：99.99 %）である。なお真空熱処理との比較のために塩浴炉による熱処理も行った。

以上の熱処理を施した試片に対して、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡による組織観察、マイクロビッカース硬さ測定、X線回折分析、およびEPMA分析を行った。X線回折分析にはCo管球を使用し、管電流10mAとした。EPMA分析は加速電圧15〜25kV、試料電流0.064〜0.16μA、電子線径は約2μmの条件で、CKα線、NKα線の分光にはPbSD結晶、CrKα線、WLα_1線、VKα線、MnKα線にはLiF結晶、MoLα_1線にはSiO_2結晶を用いて行った。

5・3 実験結果および考察

5・3・1 組織観察

Photo. 5·1に塩浴熱処理および真空熱処理した試片Iの断面組織を示す。(a)の塩浴焼入れでは表層が脱炭し、炭化物が少なくなっている。また矢印で示すように溶融塩による粒界侵食[3]が起こっている。真空焼入れの場合、(b)のガス冷却のままでは保持加熱中の未溶解炭化物のほかに、冷却速度不足のために冷却途中で析出した微細炭化物が多量に存在する。しかしその表層には微細炭化物はなく、そこの結晶粒界も内部に比べて腐食されにくいことから表層の性状が変化していることがう

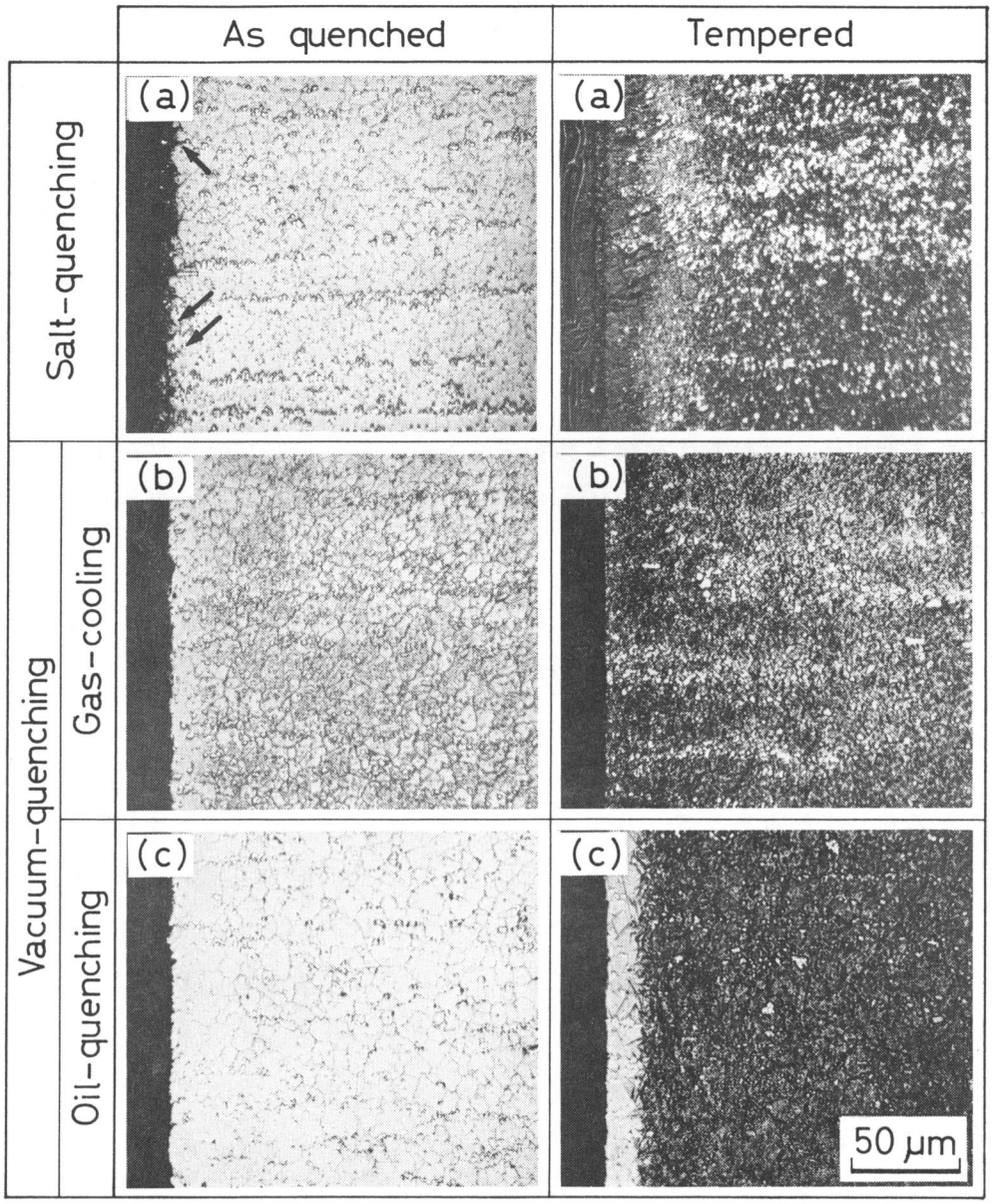


Photo. 5·1 Cross-sectional microstructures of specimen I heat-treated with a salt bath and a vacuum furnace.

Salt-quenching : 1478 K–0.3 ks

Vacuum quenching : 1493 K – 0.9 ks –1.33 Pa

Tempering : 833 K–(3.6 + 3.6) ks

かがえる。これを焼もどしすると、表層と内部の組織的な差異は認めにくくなる。一方、(c)の油焼入れのままも表層が腐食しにくい。ただし注目すべきことは、これを焼もどしたものには表面に厚さ約15μmの白層が認められることである。本実験では、腐食液として飽和ピクリン酸を用いたが、他の種々の腐食液でも白色を呈した。白層は白色の基地に粗大な針状マルテンサイトと炭化物が混在し、そのマルテンサイトは表面から内部に向って量を増している。白層と内部の炭化物量の差は光学顕微鏡では明瞭でなかった。白層は油焼入れにより表面が黒色に汚染された試片のみに、表面全体に極めて均一な厚さで生成した。試片Ⅱの場合、焼入温度が1453、1473、1493 Kと上昇するにしたがい、その厚さは25、30、40μmと増加したが、保持時間および真空度には影響されなかった。また同じ1493 Kからの焼入れでも、試片Ⅰでは15μm、試片Ⅱでは40μmと厚さが異なった。さらに試片Ⅰ、Ⅱとも1473 Kから1273 Kまでガス冷却後、ただちに油焼入れすることにより、良好な光輝性を示したもの(4・3・4項参照)では、白層は認められなかった。このように、白層の生成には焼入温度、試片の寸法、形状、焼入方法などが関係している。

5・3・2　X線回折分析

Fig. 5・1はPhoto. 5・1に示した試片ⅠのX線回折図形である。素材(a)はフェライト(α)とM_6C、$M_{23}C_6$型炭化物が認められる。MC型炭化物の回折ピークは不明瞭であるが、当然存在するはずである[4]。(b)および(c)は塩浴熱処理した試片の回折図形であるが、焼入れたままであってもαからの回折線の強度が非常に強く、それに対応してオーステナイト(γ)からの回折線の強度は弱い。またM_6Cの強度も弱い。これは、次項のEPMA分析からもわかるように、高温溶融塩により試片表層が侵食され、γが残留しにくい組成となったためと考えられる。(d)のガス冷却のままではγ、マルテンサイト(α')、M_6Cが存在するが、これを焼もどすとγは消失し、α'とM_6Cが増加する((e)参照)。(f)の油焼入れのままでは、γとM_6Cのみであり、α'は全く認められない。Bungardt[5]によると焼入れままの状態でのγ量は15～30%であるのに比べて著しく多い。ただし、この試片の表層を研削したものではα'が認められた。一方、(f)を焼もどしして白層が現れた場合でも、その回折図形(g)は(f)とほとんど差異はなく、γの回折ピークが若干低下し、α'がわずかに認められるようになる。この白層を徐々に研削しながら回折分析を行っていくと、γからの回折線の強度は

減少し、逆にα'からの回折線の強度は増加した。M_6Cはほとんど変化が認められなかった。白層を完全に除去したものではα'とM_6Cのみであった（(h)参照）。

ところで、X線回折分析で回折線が得られる分析深さを計算してみると[6]、CoKα線で2θが40～60°の場合、回折線の90～99%はFeでは表面から17～50μm、Crで3～8μmの厚さの層から得られる。いま回折図形(f)を得た白層の厚さは約15μmであるから、(f)はほぼ白層のみを表す図形と考えてよい。この場合、厚さxなる層からの回折強度の全回折強度に対する比を大きくとり、吸収係数の比較的小さいFeと大きいCrを扱ったことから推測に大きな誤りはないはずである。

以上のことから、白層は多量のγに微量のα'とM_6Cが混在した組織であることがわかる。したがってPhoto. 5・1(c)で白層内の結晶粒界が明瞭に現れていないのは、γを主体とする白層とα'が主体である内部組織との相対的な腐食されやすさの違いに基因するものと考えられる[7]。そこで、試片の断面ではなく、表面を直接に軽くバフ研摩し、腐食を行ったところ、Photo. 5・2に示すように、粒界を容易に現出できた。その結晶粒度は焼入れたまま（Photo. 5・1(c)）の内部と差異は認められない。なお次項で述べるように白層はC濃度の高い層であるが、高速度鋼の浸炭組織に現れるFe_3C[8]ならびにMalimが予想したiron carbide[1]は本実験の範囲内では

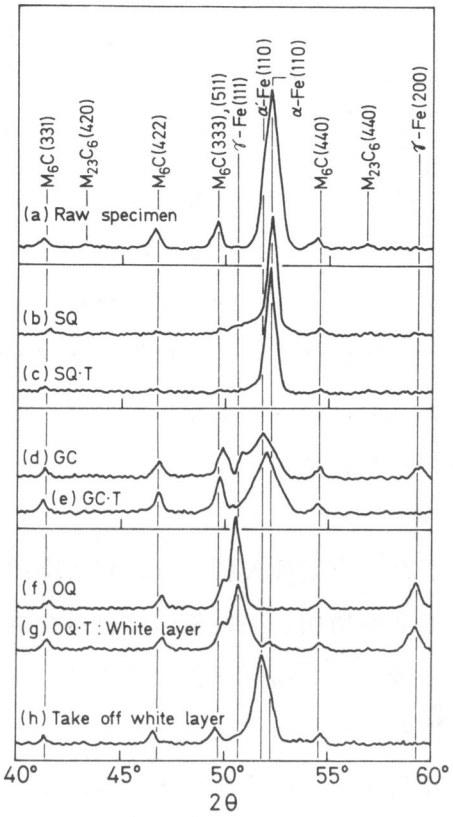


Fig. 5・1 X-ray diffraction patterns obtained from specimen I shown in Photo. 5・1 by the use of CoKα-ray. SQ: as salt -quenched, GC: as gas-cooled, OQ: as oil-quenched, T: tempered.

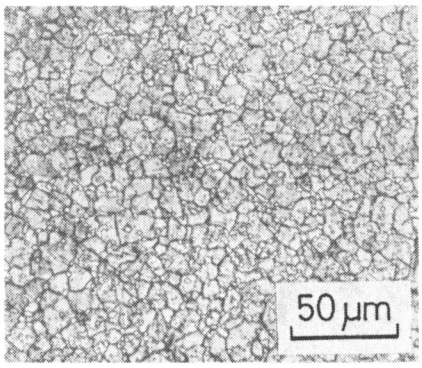


Photo. 5・2 Observation of surface of the white layer shown in Photo. 5・1(c).

認められなかった。ただし、焼入条件によってはそれらが生成することもあるが、そのことについては付録Ｉで論述する。

５・３・３　ＥＰＭＡ分析

高速度鋼では多量の炭化物が存在するため分析値の変動が激しく、再現性に乏しい。そこで、固定電子線が試片表面に平行な位置を相対的に走査するように、試片を 1.6 μm/sで移動させながら計数したところ、再現性は著しく向上した。したがって測定値はすべて炭化物と基地との平均値である。

まず、合金元素の蒸発という観点から、比較的蒸気圧の高いＣｒ について分析を行った。試片Ⅱに対する結果の一例をＦｉｇ. ５・２に示す。測定は純元素で10^4 count／sec（以下ｃ・ｓ$^{-1}$と表す）を示す条件下で行い、得られた値を相対強度で表示した。真空焼入れでは、ガス冷却と油焼入れのいずれも表面から約２５μm の範囲で濃度が増加している。これらを焼もどししても濃度分布に変化は認められない。塩浴焼入れの場合は逆に濃度減少を呈している。なお素材は焼なましによる巨大炭化物が多量に存在するため、濃度分布が多少のばらつきを示したが、それでも表面と内部で濃度差がないことは確認できた。また他の条件で真空焼入れしたときの分析結果については、焼入温度の上昇とともに表面濃度（電子線を試片表面に直接入射して得た値）は増加し、高い濃度を示す深さ方向の距離も増大した。さらに焼入温度：１４７３Ｋ、真空度：１.３３Paと一定にし、保持時間を延長したときの表面濃度は漸次増加したが、0.6~0.9ks以上では一定となり、その値はガス冷却で 7.7×10^{-2} 、油焼入れで 8.0×10^{-2} であった。Mitsche ら[9]の SKH ５５など、あるいは本論文第３章のステンレス鋼に

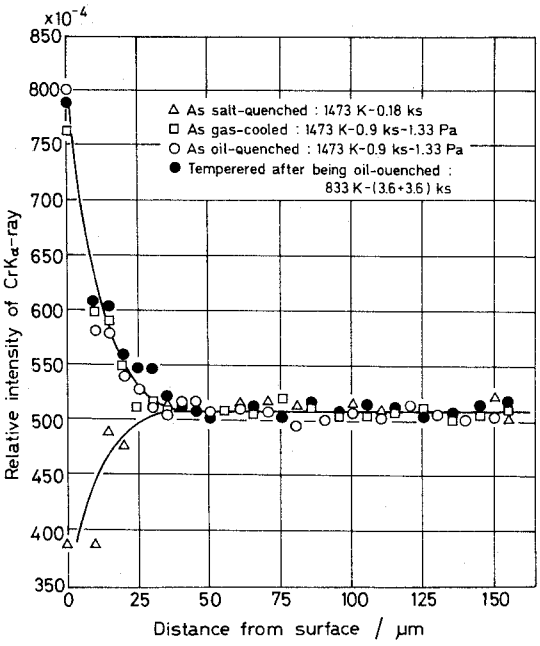


Fig. 5・2 Distribution of intensity of CrKα-ray radiated from the cross-section of specimen Ⅱ heat-treated with a salt bath and a vacuum furnace.

おける結果に代表されるように、Crを含有する鋼を真空加熱すると、蒸発による表層のCr濃度の低下が起こることが多い。それにもかかわらず、本実験では全く逆に増加している。それには(i)試片自身の元素が内部から表面へ移動、集積する場合と、(ii)試片の外部から蒸着、浸透する場合とが考えられる。(i)については、雰囲気と反応しやすい元素が表面、あるいは表層に化合物を形成し、そのために濃度が増加することもあるが[10]～[13]、ここで考えられる窒化物、酸化物についてX線回折分析、EPMA分析により検討したかぎりでは、その可能性は認められなかった。一方、(ii)は蒸着元素を含有した蒸発源が高温真空中にあることを必要とする。本実験ではそれに相当するものは35Ni－20Cr合金鋼製のチャージングバスケット以外にはない（1・3節参照）。そこで、Crを全く含有しない炭素鋼製のバスケットを用いて熱処理したところ、Fig. 5・3に示すように、ガス冷却と油焼入れのいずれの場合もCr濃度の減少が認められた。したがって、試片表面でのCr濃度の増加は合金鋼製バスケットからの蒸着、浸透が原因であると結論できる。しかしながら、炭素鋼製バスケットを用いて油焼入れしたCr濃度の低い試片にも白層が生成したことから、Crの蒸着、浸透は白層生成の直接的な要因ではないと言える。Crが白層生成において果たす役割については次項で述べる。

次に、Cの分析結果をFig. 5・4に示す。測定はFe－1.2％Cの標準試料で130c・s^{-1}を計数するように試料電流を定めて行った。油焼入れで白層が生成した試片では表面から約30～50μmの範囲でC濃度が高くなっているが、白層のないガス冷却では均一な濃度分布を呈している。焼入温度が高いほど、C濃度は上昇し、高い濃度を示す範囲も増加しているが、保持時間には全く関係なく、一定の濃度

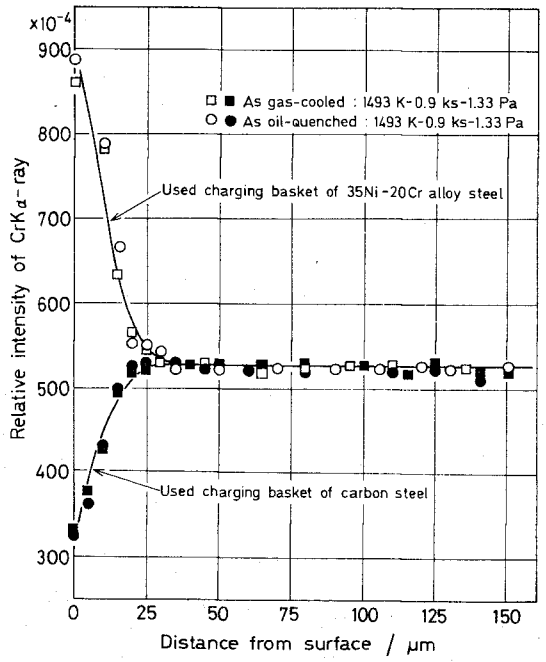


Fig. 5・3 Effect of materials of charging basket on the distribution of intensity of CrK$_\alpha$—ray radiated from the cross-section of vacuum heat—treated specimem II.

分布を示す（Fig. 5・4(a)・(b)）。これらのことは、油焼入れした試片にのみ白層が生成し、その厚さは焼入温度の上昇に伴って増加するが、保持時間には関係しないことと完全に対応する。さらに炭素鋼製のバスケットを用いてCr濃度の減少が起こった試片の白層でも同様なC濃度の増加が認められた（Fig. 5・5）。したがって、白層の生成原因は試片の表層でC濃度が増加することにあると結論できる。

ところでC濃度の増加の原因を考えてみると、まずFig. 5・2～Fig. 5・5の比較、照合から少なくともCrとCの濃度増加には相互作用の効果は認められず、それぞれが異なった原因によることは明白である。一方、白層を生じた試片のほとんどはその表面に灰黒色の煤が付着しており、試片の外部からCが侵入した形跡が認められた。またFig. 5・4(a)、(b)およびFig. 5・5の濃度分布の形状からみても、試片外部からのCの侵入、いわゆる浸炭が起こったと考えるのが妥当である。浸炭の原因としては(i)昇温ならびに保持加熱中での焼入油および排気系の油の蒸気との反応、(ii)油中における焼入冷却途中での焼入油との反応が考えられる。しかし、(i)はガス冷却では浸炭していないことから、その可能性は少ない。

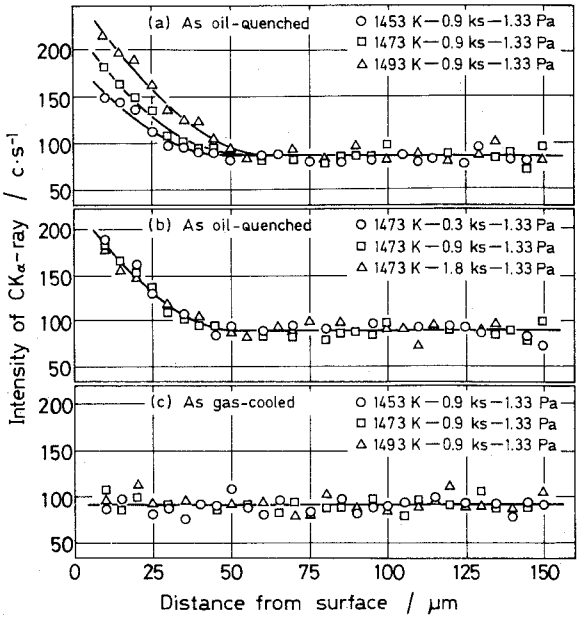


Fig. 5・4 Distribution of intensity of CKα-ray radiated from the cross-section of vacuum heat-treated specimen Ⅱ.

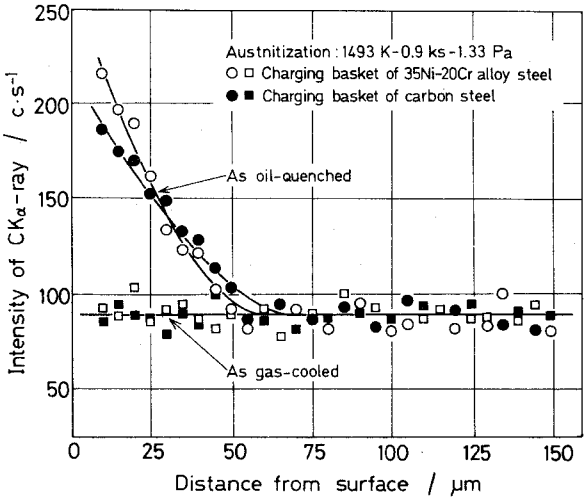


Fig. 5・5 Comparison between the distribution of intensity of CKα-ray radiated from the cross-section of specimen Ⅱ heat-treated with baskets of 35Ni-20Cr alloy steel and of carbon steel.

これに対して、(ii)は油焼入れの場合にかぎって浸炭していること、また高速度鋼の工具で金属を切削する際、摩擦熱のために切削油が分解し、工具の表層が浸炭されて白色層が生成するとの報告[14]もあることなどから、その可能性は極めて高い。この推測の妥当性については次章で詳細に検討する。

Fig. 5・6 はNの分析結果である。焼入れの際、窒素ガスを炉内に backfill して増圧するが、その窒素との反応、あるいは固溶が原因となることも予想される。分析はイオン窒化した純鉄に生成したγ'単相（5.7～6.1％N[15]）で350c・s^{-1}を計数するような条件下で行い、試片内部での平均計数値を基準（0 c・s^{-1}）として表示した。白層の有無にかかわらず、Nの濃度分布に差異は認められない。さらにEPMA の検出限界以下のN量が原因となっていることも予想されるため、backfilling gas としてアルゴンガスを使用して油焼入れしてみたが、やはり白層が生成した。したがってNは白層の生成には関係がないと判断できる。

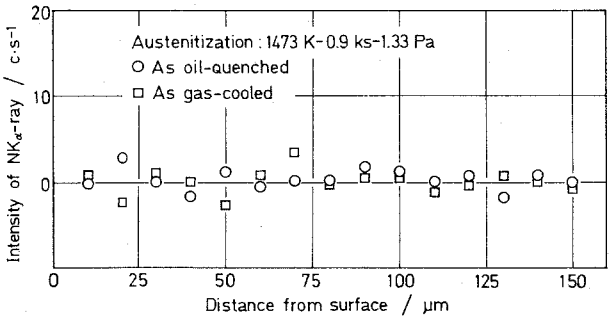


Fig. 5・6 Distribution of intensity of NK_{α}-ray radiated from the cross-section of vacuum heat-treated specimen II.

その他の元素については、W、Mo、Vは内部で若干偏析していたものの、その濃度分布に異常は認められなかった。また合金元素ではないが Mn は著しい脱元素を起こしており、例えば1453K−0.9ks−1.33Pa から油焼入れしたものでは、内部の3.4×10^{-3}に対して表面濃度は1.3×10^{-4}にすぎなかった。しかしながら、いずれの分析結果も白層の有無による差異は見当たらなかった。

5・3・4 焼もどし特性

Fig. 5・7 に白層の硬さ分布を組織と対応させて示す。組織は斜め切断により白層（厚さ約15μm）を深さ方向に約20倍に拡大してある。硬さ分布は2倍の斜め切断面を、荷重0.98Nで測定した。表層は多量のγが残留するため硬さは低いが、内部に向ってα'量が増加するにしたがって漸次硬さを増し、白層と内部基地の境界より

やや内側で極大値を示した後、一定となる。極大硬さが得られる領域は比較的粗大なα'と炭化物からなり、極大硬さは組成が同じ試片では焼入条件に余り影響されず、いずれも同程度の値であった。また硬さ分布の傾向も白層が生成したものでは焼入条件に関係なく同様であった。

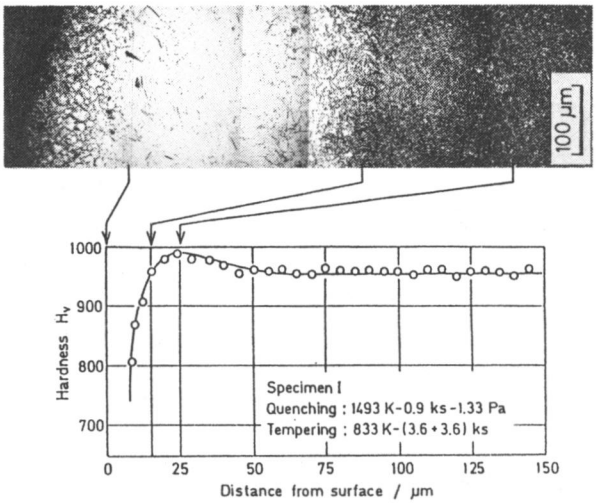


Fig. 5・7 Relation between microstructure of the white layer and distribution of its hardness (load, 0.98 N).

Fig. 5・8 に焼もどし温度による硬さ分布の変化を示す。833K以上では硬さ分布に極大値が現れる。また試片のどの位置でも二次硬化が認められるが、その度合いは白層と内部基地との境界のやや内側で著しい。その理由は次のように推察される。高速度鋼の焼もどし硬化に及ぼすC量の影響は非常に大きく[16]、それゆえ他の合金元素に見合った最適量を目標に配合されているが、実際の製鋼過程では若干の変動は避けることができない。ところがFig. 5・4 (a)、(b)に示すようなC濃度分布を持つ試片では最大限の焼もどし硬さを得るのに最適なC量を含む領域が存在するはずである。ここでは著しい二次硬化を示した領域がそれに相当するものと考えられる。なお白層の焼もどしによる硬さの回復は期待できないようである。

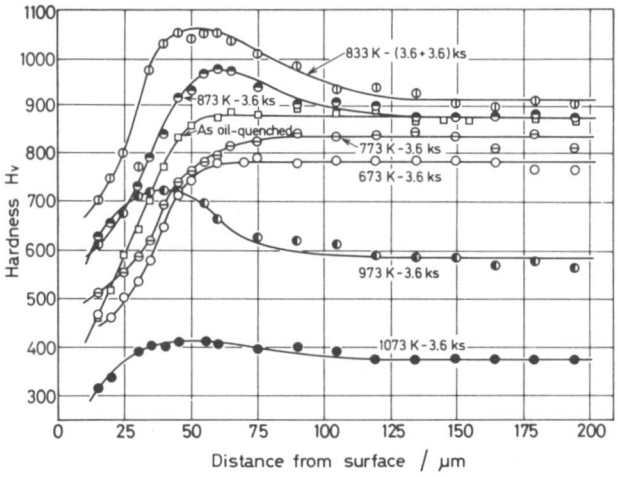


Fig. 5・8 Variation in cross-sectional hardness distribution (load, 1.96 N) of oil-quenched specimen II with tempering temperature. Quenching : 1493 K −0.9 ks−1.33 Pa

Photo. 5・3に焼もどし温度に伴う組織の変化を示す。833Kで

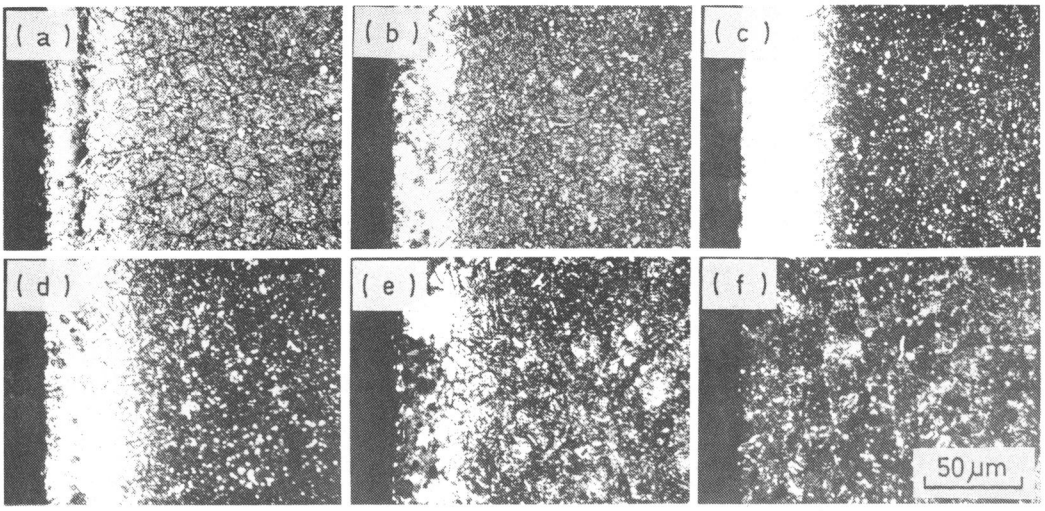


Photo. 5・3 Cross−sectional microstructures of specimen Ⅱ tempered at (a) 673 K, (b) 773 K, (c) 833 K, (d) 873 K, (e) 973 K, and (f) 1073 K for 3.6 ks except for (c) (3.6+3.6) ks. Specimen was oil−quenched after being austenitized at 1493 K for 0.9 ks in 1.33 Pa.

は一様に白色を呈しているが、873K以上では表面から徐々に分解し始め、1073K−3.6ksで完全に分解消失した。逆に、773K以下では白層の中央部が黒く腐食されるが、これは次のように解釈できる。白層が白色に現れる理由がγを主体とする表層と内部のα'との腐食されやすさの相違に基づくことはすでに述べたが（5・3・2項）、773K以下での内部は相当量のγが残留しており、かなり腐食しにくい（Photo. 5・3(a)、(b)参照）。その結果、白層内の相対的に腐食されやすい中央部が黒色を呈したものと考えられる。このことは833Kで得られた白層を長時間腐食した場合にも同様な黒色部が現れ

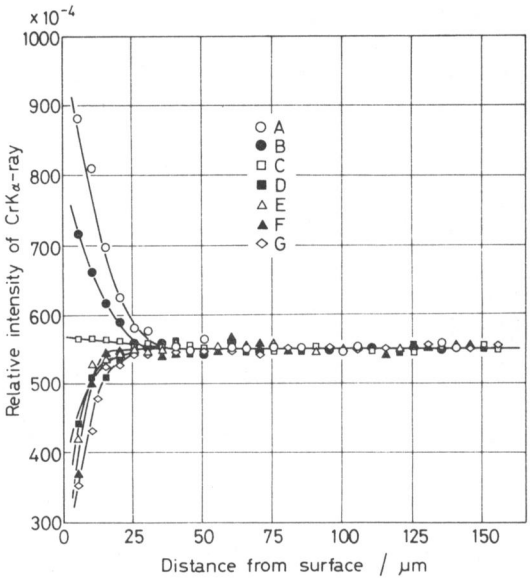


Fig. 5・9 Distribution of intensity of CrK$_\alpha$−ray radiated from the cross−sections of specimens A〜G shown in Table 5・2.

たことからも明らかである。

このように白層が非常に高い焼もどし抵抗を示す原因は、Cr とCの濃度増加にあると考えられる。それは、Cr とCはM_S 点を低下させ[17]、しかもCr はCの拡散を抑制する効果を持つからである。そこで、竪形の真空焼入炉を用いて試片Iを1473K−0.9ks−0.133Pa から油焼入れした。その際、0 ～20mass %の範囲でCr量を変えたFe−Cr系合金板を蒸発源として、Fig. 5・9 に示すように、種々のCr濃度分析を持つ白層を生成せしめた。これらの試片を833K−3.6ks−0.133Paで焼もどしを繰り返し、そのときの白層の残留割合を光学顕微鏡下における白色部の占

Table 5・2 Changes in residual ratio of the white layer of various Cr content distributions shown in Fig. 5・9 on tempering.

Numer of tempering at 833 K for 3.6ks	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Specimen A	1	0.93	0.89	0.85	0.69	0.66	0.52	0.47	0.37
B	1	0.98	0.95	0.81	0.57	0.30	0.23	0.04	0
C	1	0.87	0.63	0.42	0.20	0.06	0	0	0
D	1	0.86	0.67	0.30	0.08	0	0	0	0
E	1	0.89	0.70	0.37	0.02	0	0	0	0
F	1	0.77	0.58	0.35	0.09	0	0	0	0
G	1	0.67	0.51	0.15	0	0	0	0	0

める比として表したのがTable 5・2である。Cr濃度の低い白層ほど少ない焼もどし回数で分解している。X線回折分析およびEPMA分析の結果から、白層の本質、すなわちC濃度の高いγは焼入直後に生成していることは明らかであるが、白色を呈する特異性は焼もどし後の腐食によって初めて認められるものである。その意味では焼もどし抵抗を高めるCr の存在もまた白層生成の間接的な因子と言える。

5・3・5 結果の相互関係についての検討

光学顕微鏡では白層内の炭化物の存在状態が明瞭でないので、走査型電子顕微鏡で観察した一例をPhoto. 5・4に示す。焼入れのままでは表層と内部で炭化物量に差は認められない（Photo. 5・4(a)、(b)）。この事実とFig. 5・4 (b)の結果とを照合すると、油焼入れした試片の表層においては基地のγのC濃度が増加したと考え

ざるを得ない。しかしながら、平衡論の立場から見ると、焼入温度で球状炭火物と平衡状態にあり、Cを飽和固溶したγが、浸炭によってさらにC濃度を増すことはあり得ないことである。ここではこの矛盾について検討を加えることにする。

まず、詳細は次章で明らかにするが、本浸炭現象は油中浸漬後の焼入冷却途上で起こったものである。換言すれば、平衡状態での浸炭反応ではなく、非平衡状態から平衡状態へ移行する際の過渡期における現象である。Haberlingら[16]がSKH 9のC量を0.4～3.36mass%の範囲で変化させて行った焼入実験によると、1543～1353Kの間でγの炭素固溶限は低温ほど増大している。またFe-Mo-C系[18]、Fe-W-C系[19]および18-4-1型高速度鋼[20]などの状態図からも、約1370K以上では、温度降下に伴って炭素固溶限が増大する傾向にあることは明白である。したがって、試片温度が時間とともに降下する冷却途上での浸炭であれば、γのC量が増加することは可能である。もちろん、冷却中にγのCが未飽和状態になると未溶解炭化物のγ中への溶け込みが予想される。しかしながら、上野と中野[21]の軸受鋼における研究によると、球状炭化物のγ中への固溶に対する活性化エネルギーがCの拡散の活性化エネルギーよりもかなり高いことから、炭化物の固溶速度は炭化物とγの界面反応によって律速されるとしている。このような場合に、γのC量を増すには外部からの侵入拡散の方が容易であると考えられる。一方、HaberlingらのデータではC濃度が増すと、炭化物量も増加し、その種類もM_6CからM_2Cおよび$M_{23}C_6$と変化

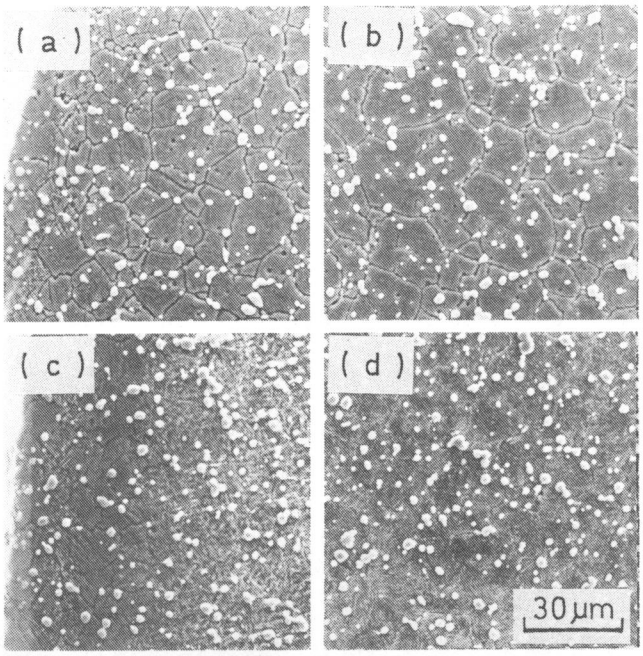
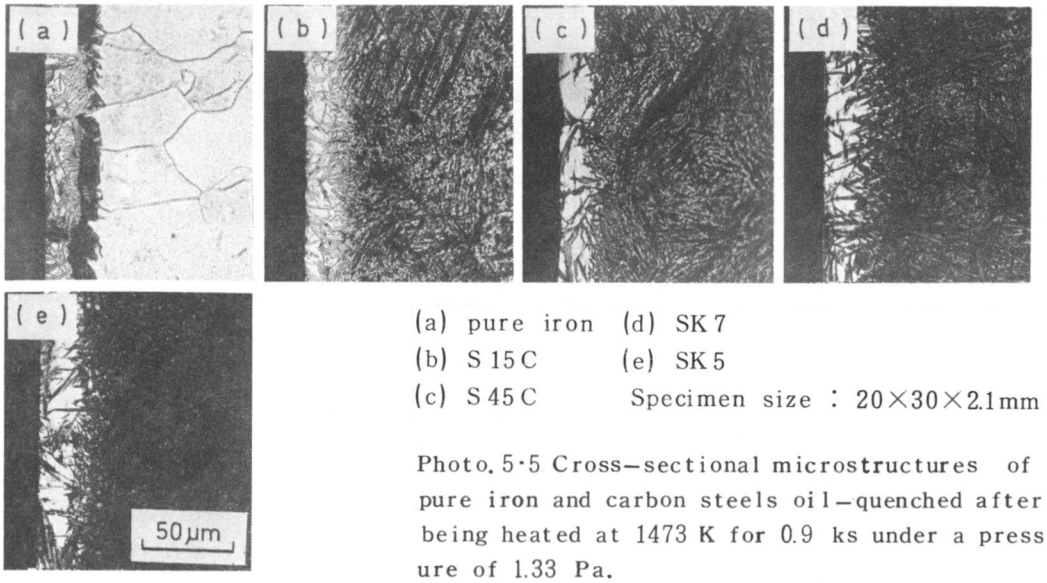


Photo.5·4 Scanning electron micrographs of specimen II oil-quenched from 1473 K - 0.9ks - 1.33Pa and tempered at 833 K-(3.6+3.6)ks after being oil-quencned. (a)as quenched, surface, (b) as quenched, center, (c) tempered, surface (white layer, 30 μm), and(d) tempered, center.

しているが、冷却中の極めて短い時間では炭化物形成に必要なW、Cr などが拡散する余裕がなく、そのために表層と内部の炭化物量に差異がないものと推察される。

高速度鋼において、γのC量が増すと、焼入後も非常に多量のγが残留することは他の報告[16][22]からも明らかであり、本実験で油焼入れしたままの試片の表層がほとんどγのみであることを示すX線回折分析の結果（Fig. 5・1(f)）も矛盾しない。またC濃度の高いγが著しく高い焼もどし抵抗を持つことはすでに指摘されており[8][16][22]、いずれもその原因はγのC量が増加すると焼もどしによる炭化物の析出が抑制されるためであるとしている。本実験においても、Photo. 5・4(c)、(d)に示すように、内部の非浸炭部では焼もどしによって炭化物が析出、増加しているのに対して、表層の浸炭部の炭化物量は焼入れのまま(a)と差がなく、炭化物の析出が抑制されたことがうかがえる。ただその原因を本質的に論じた報告は見当たらなかった。



(a) pure iron (d) SK7
(b) S15C (e) SK5
(c) S45C Specimen size : 20×30×2.1mm

Photo. 5·5 Cross-sectional microstructures of pure iron and carbon steels oil-quenched after being heated at 1473 K for 0.9 ks under a pressure of 1.33 Pa.

なお合金鋼バスケットからの蒸着、浸透によるCr量の増加は炭素固溶限を減少させることになるが、この場合でも温度降下に伴い固溶限が増大する事実には何ら変わりがないと考えられる。

以上、本章で得られた結果はすべてC濃度の高いγの生成によって説明できる。すなわち、白層は真空油焼入時の浸炭によって生じたC濃度の高いγが、焼もどししてもほとんど分解しないため、容易には腐食されず、白色を呈したものである。

ここで第4章の結果を振返ってみると、油焼入れで表面が黒色を呈した試片をX線回折分析したところ、グラファイトの回折線が検出された（4・3・3項参照）。この事実と表面汚染が起こったSKH 9 には例外なく白層が生成した事実とを合せて考えると、真空油焼入れでは、焼入条件によっては浸炭雰囲気が形成され、その雰囲気が過酷なゆえに煤の析出を伴った浸炭が起こり、表面汚染を招いたものと推察される。一方、この汚染が鋼種に関係しないことはすでに指摘した（4・3・5項）。そこで、純鉄および各種炭素鋼を油焼入れし、汚染を生じたものについて調べた結果、Photo. 5・5に示すように、純鉄でもその表層にα'が生成していることがわかった。またEPMA分析によっていずれも浸炭の事実が確認できた（Fig. 5・10）。したがって、真空油焼入時に起こる表面汚染は浸炭が原因であると結論できる。浸炭の原因ならびに機構については次章で検討する。

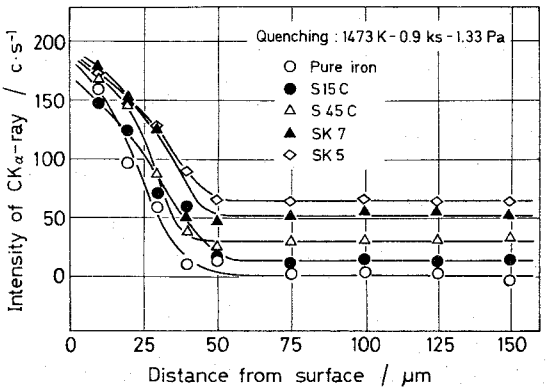


Fig. 5・10 Distribution of intensity of CK_{α}-ray radiated from the cross-sections of pure iron and carbon steels shown in Photo. 5・5

5・4 結　言

真空油焼入れにより表面が黒色に汚染された高速度鋼を焼もどした後、断面を研摩、腐食したところ、数十μmの厚さの白色の層が認められた。SKH 9 に生成した白層について組織観察、硬さ測定、X線回折分析およびEPMA分析を行い、得られた結果を検討して以下の結論を得た。

(1) 白層は真空油焼入れにより表面が黒色に汚染された試片にのみ生成し、真空ガス冷却および塩浴焼入れした場合には認められなかった。また1473 Kから1273 Kまでガス冷却後、ただちに油焼入れした表面の光輝性が良好な試片にも白層は生じなかった。

(2) 白層は試片の表層が浸炭されてできたC濃度の高いオーステナイトに微量のマルテンサイトとM_6C型炭化物が混在した硬さの低い層である。白層と内部基地との境界のやや内側には比較的粗大な針状マルテンサイトとM_6C型炭化物からなる硬

さの高い（Hv 1000～1050）領域が存在した。

(3) 白層内のオーステナイトは焼もどし抵抗が大きく、焼もどしによって試片内部はマルテンサイト組織となるのに対して、表層にはオーステナイトがほとんどそのまま残存する。そのため試片断面を研摩、腐食すると、白色の層として現れる。Cr 濃度の増加は白層の焼もどし抵抗を著しく高めた。

(4) 白層の厚さは焼入温度が上昇するにしたがって増加した。また試片の寸法、形状にも影響を受けたが、焼入温度での保持時間および真空度には無関係であった。

(5) 鋼表面の光輝性が真空油焼入れによって劣化するのは、油焼入時に起こる浸炭に伴って煤の析出および焼き付きが起こるためである。この浸炭は高速度鋼以外の鋼種でも認められた。

文　献

(1) T. H. Malim : Iron Age, **208** (1971), №9, 57.

(2) 綱沢栄二，山中久彦，中村　衛：大阪府立工業奨励館報告，**55** (1971), 1.

(3) 河上益夫，小川喜代一：日本金属学会誌，**13** (1949), №7, 36.

(4) D. J. Blickwede and M. Cohen : J. Metals, **1** (1949), 578.

(5) K. Bungardt und R. Oppenheim : Stahl u. Eisen, **76** (1956), 689.

(6) カリティ著，松村源太郎訳：X線回折要論，アグネ，(1969), p. 273.

(7) K. V. Savitskiy, Yu. I. Kogan and M. P. Kudrina : Phys. Met. Matallogr., **17** (1964), №4, 59.

(8) J. P. Gill, G. A. Roberts, H. G. Johnstin and B. George : Tool Steels, A. S. M., Cleveland, Ohio, (1946), p. 449.

(9) R. Mitsche, F. Jeglitsch und F. Gabler : Berg-u. Hüttenm. Monatshefte, **109** (1946), Nr. 3, S. 110.

(10) 市原睦夫，各和誠市：日本金属学会誌，**30** (1966), 307.

(11) 武井　厚，新居和喜：日本金属学会誌，**40** (1976), 32.

(12) R. K. Wild : Corros. Sci., **17** (1977), 87.

(13) V. Leroy, J. P. Servais and L. Habraken : C. R. M., №**35** (1973), 69.

(14) K. V. Savitskiy and Yu. I. Kogan : Phys. Met. Metallogr., **15** (1963) №5, 21.

(15) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw－Hill, New York, (1958), p. 671.

(16) E. Haberling, A. Rose und H. H. Weigand : Stahl u. Eisen, **93** (1973), 645.

(17) M. Cohen : Trans. ASM, **41** (1949), 35.

(18) 武井　武：金属の研究, **9** (1932), 97 : **9** (1932), 142.

(19) J. P. Gill, G. A. Roberts, H. G. Johnstin and B. George : Tool Steels, A. S. M., Cleveland, Ohio, (1946), p. 240 and p. 414.

(20) 村上武次郎, 八田篤敬：鉄と鋼, **21** (1935), 993.

(21) 上野　学, 中野　泰：鉄と鋼, **43** (1957), 39.

(22) 新持喜一郎, 清永欣吾, 奥野利夫：鉄と鋼, **50** (1964), 680.

第6章　鋼の真空油焼入冷却途上で起こる浸炭現象

6・1　緒　　言

真空油焼入れした後、焼もどしした高速度鋼の断面を研摩および腐食を行い、光学顕微鏡で観察するとその表面に白層が認められる。前章では、SKH 9に生成した白層について調べ、白層は多量の残留オーステナイトと微量のマルテンサイトおよびM_6C型炭化物の混合層であること、また白層の生成が浸炭に基因することを明らかにした。同時に真空油焼入時に起こる鋼表面の汚染は浸炭に伴う煤の析出や焼き付きが原因であることを明示した。これらの現象を防止するには、最初に焼入温度から1270Kまでガス冷却し、その後ただちに油焼入れに切り換えることによって達成できる（4・3・4項および5・3・1項）。しかしながら、それはあくまでも経験的に知り得た方策であり、実際の施行に対しては何らの保証も与えることはできない。根本的な防止策を確立するに当たっては、やはり浸炭の原因を解明することが先決課題である。

そこで本章では、真空油焼入れに付随して起こる浸炭現象について、まず浸炭深さと焼入条件の相互関係を検討し、浸炭が行われた過程を明確にした。次に浸炭雰囲気の分析を行い、浸炭反応の機構を考察するとともに、浸炭の生起条件を明らかにした。そして、その結果に基づいて、浸炭を防止するうえでの考え方の方向づけを行った。

6・2　実験方法

高速度鋼は、それ自身が多量の炭素を含有するため、浸炭層と内部基地との境界の識別が極めて困難である。また浸炭機構を解明する際、他の合金元素による影響が重畳した場合、その現象がいたずらに複雑化する恐れがある。これらのことを考慮して、試料にはC：0.007、Si：0.00 、Mn：0.17、S：0.009、P：0.008 mass％ の純鉄を使用した。それゆえ浸炭層は腐食によって容易に現出でき（Photo. 5・5 (a) 参照）、その厚さは光学顕微鏡を用いて測定した。試片の寸法、形状は通常 17 × 25 × 1.75 *mm* の平板とし、目的に応じて寸法や形状を変えた。その際、種々の実験結果から焼入冷却途上で浸炭したことが予測されたため（例えば、5・3・3項）、試片側面での冷却の影響が浸炭層測定面に及ばない寸法条件として、Carslaw

と Jaeger [1] の計算結果を参考に、平板では長さと幅を少なくとも厚さの3倍以上、円柱および円筒では長さを外径の4倍とした。また試片表面の仕上状態は冷却特性に著しく影響するため[2][3]、測定面はすべてバフ研摩を行い、アセトンで脱脂洗浄してから焼入れに供した。

焼入れには竪型の外熱式真空焼入炉（Fig. 2・1参照）を用いて行った。焼入操作については4・2節に述べたとおりであるが、その場合、試片は支持金具に固定されており、油中浸漬後も試片の長さ方向がほぼ垂直の状態で冷却される。焼入冷却剤には、主としてTable 6・1に示すような市販の真空熱処理用焼入油で比較的粘度の高いA油と低いB油を使用した。さらに実験の目的によって、炭素を含む有機系の光輝マルテンパー油、酢酸、ディオクチルフタレイト（DOP）、菜種油、および炭素を全く含まない塩化ナトリウム、水酸化ナトリウムの水溶液などを焼入冷却剤として用いた。液量は500cm^3で、液温は室温（293～298 K）とした。

浸炭雰囲気の分析はガスクロマトグラフィーで行った。Fig. 6・1 に示す装置により焼入油から発生する熱分解ガスを採取したが、そのときの焼入試片はϕ 12.2 × 50 mmのS 15 C（C：0.17、Si：0.25、Mn：0.48、P：0.015、S：0.013、Ni：0.04、Cr：0.12、Cu：0.17 mass %）を用いた。あらかじめガスバッグの中を完全に排気しておき、焼入冷却中に発生する分解ガスを捕集した。なお、この装置では加熱室の雰囲気が混入することはなく、また油槽が垂直方向より傾斜しているため浮上する分解ガスのほぼすべてがガス

Table 6・1 Properties of quenching oils used.

Quenching oil		A	B
Specific gravity at 288K		0.8817	0.8822
Flash point (K)		493	457
Fire point (K)		523	473
Viscosity	313 K	46.62	20.96
($/10^{-6}m^2m^{-1}$)	373 K	7.05	4.14
Viscosity index		108.2	95.9
Acid value (KOH mg/g)		0.00	0.427
Characteristic temperature* (K)		833	867
Duration of vapor film* (s)		3.79	2.68
Starting temperature of convection stage * (K)		703	656
Cooling time from 1073 K to 673 K* (s)		4.65	3.13
H-value* (cm^{-1})		0.103	0.158

* Measured using a silver specimen ; oil temperature, 293 K.

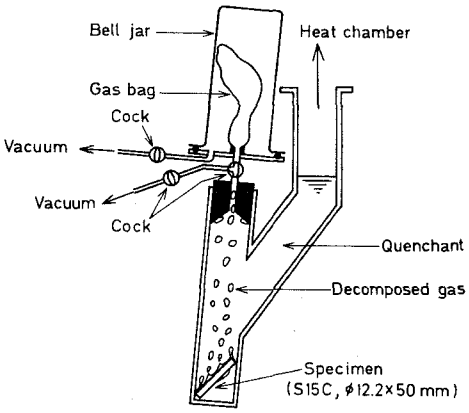


Fig. 6・1 Schematic representation of a gas sampler.

バッグの中へ導びかれる。この分解ガスの発生量を測定した後、100cm^3目盛付カラムに充塡したが、発生量が100cm^3に満たない場合は窒素ガスを加えて100cm^3とし、この混合ガスの0.2cm^3を分析に供した。

6・3　実験結果および考察

6・3・1　浸炭深さと熱処理条件の関係

焼入れした試片の切断面を観察すると、浸炭層は切断面のほぼ全域で極めて均一な厚さで生成していたが、側面近傍では側面に近づくにつれ厚さが減少した。ここでは均一な部分での厚さを浸炭深さとする。Fig. 6・2に浸炭深さと焼入温度の関係を示す。浸炭深さはA油とB油のいずれの場合も焼入温度の低下とともに減少していき、遂にはある温度以下で浸炭層が認められなくなる。その温度はA油では1368 K、B油では1328 Kである。この温度は浸炭が起こるか否かの臨界の焼入温度を示すものである。それゆえ以下では臨界焼入温度と呼ぶ。A油とB油では臨界焼入温度、および同一焼入温度で得られる浸炭深さが異なることから、浸炭深さに焼入油が関与していることは明らかである。またFig. 6・3、Fig. 6・4はそれぞれφ7×25㎜、φ10×30㎜の円柱試片を焼入れしたときの結果である。Fig. 6・2とも比較してみると、焼入温度の上昇とともに浸炭深さが増加する傾向は同じであるが、試片の質量が大きいほど同一温度での浸炭深さが増加し、かつ臨界焼入温度は低下している。一方、Photo. 6・1は17×25×1.75㎜の試片を1523 KからB油に焼入れしたときの断面組織であるが、表面に厚さ約9 μm の共晶組織の層が現れており、浸炭雰囲気のカーボンポテンシャルが極めて高いことがうかがえる。なお焼入温度での保持時間は、試片が十分な均熱状態にあれば浸炭深さには無関係であっ

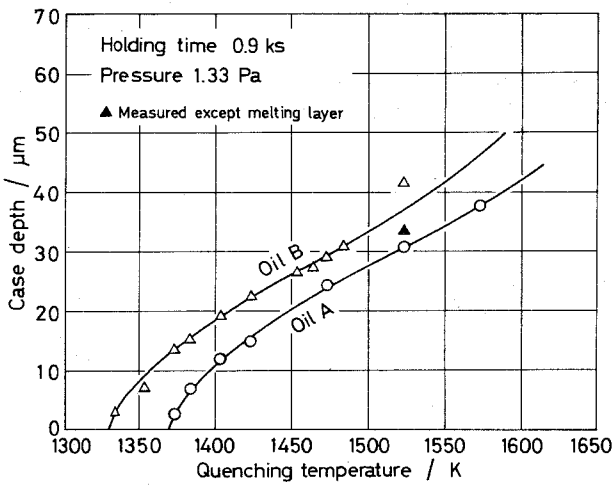


Fig. 6・2 Relation between case depth and quenching temperatature. An iron plate, 17×25×1.75㎜, was quenched in oil A and oil B shown in Table 6・1.

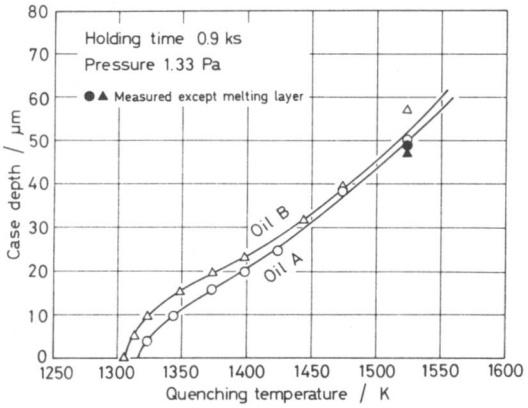


Fig. 6・3 Relation between case depth and quenching temperature. An iron cylinder, φ7×25 mm, was quenched.

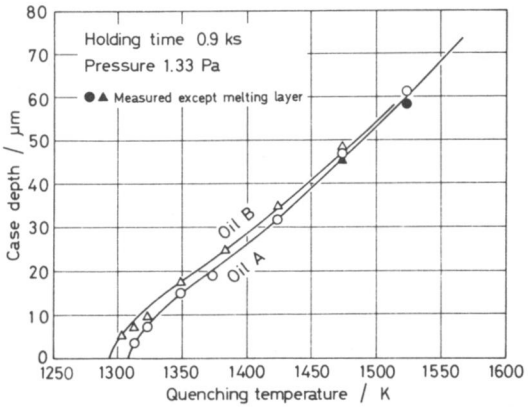


Fig. 6・4 Relation between case depth and quenching temperature. An iron cylinder, φ10×30mm, was quenched.

った。Fig. 6・5は焼入温度を1473 Kと一定にしたときの浸炭深さと平板試片厚さとの関係である。保持時間は均熱化のため試片厚さに応じて0.9～1.8 ks の範囲で変えた。浸炭深さは試片厚さの増大とともに増加している。注目すべきは、試片厚さが小さいときにはB油の方が浸炭深さが大きいのに対して、試片厚さが大きくなると、逆にA油の方が大きくなっていることである。この理由については第9章の3・1項で説明する。一方、円柱および円筒を焼入れし、Fig. 6・5で試片厚さの代りに体積／表面積（以下V／Sと表す）†を横軸にとり、得られた値をプロットしたところ、すべての値が同一曲線上に載った。さらにV／Sを一定とし、試片質量を変える意味で、1.75 mm 厚さの平板試片の長さと幅を変えて焼入れしたが、浸炭深さはほとんど同じであった。Fig. 6・6 は各種

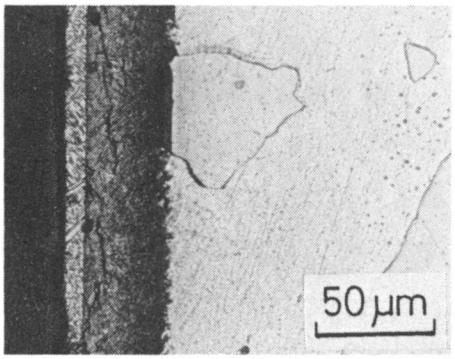


Photo. 6・1 Cross－sectional microstructure of an iron plate, 17×25×1.75 mm, quenched in oil B from 1523 K.

† ここでの体積／表面積は3・2・3項(2)の(B)で取り扱ったような額面どおりの値ではなく、無限長さの円柱および円筒、無限広さの平板についての値であり、直径dの円柱ではd／4、外径d_O、内径d_Iの円筒では（$d_O - d_I$）／4、厚さtの平板ではt／2に等しい[(4)～(6)]。

の焼入冷却剤に焼入れした場合の浸炭深さを示している。炭素を含む有機系の焼入冷却剤でのみ浸炭層を生じた。その厚さは焼入冷却剤によってすべて異なるが、冷却剤の諸性質（Table 2・2 および Table 6・1 参照）との間には明瞭な関係は見出だせなかった。以上の諸結果は大気圧下での焼入れによるものであるが、実際の焼入れは減圧下で行われることが多い。このような観点から、浸炭深さと焼入時の圧力との関係を調べたところ、Fig. 6・7に示す結果を得た。大気圧から減圧するにしたがい若干深さを増すが、その後は急速に減少している。

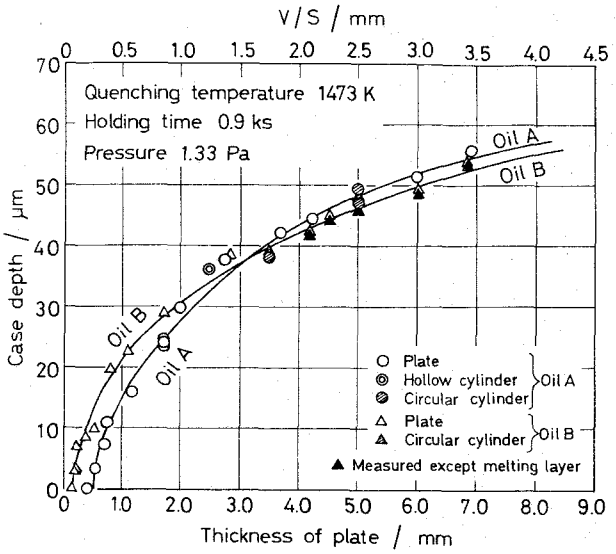


Fig. 6・5 Relation between case depth and thickness of iron plate or volume/surface area (V/S) of iron specimen of various sizes and forms.

さて以上で得られた結果に基づき、浸炭が熱処理のどの過程で行われたかを考察してみる。まず、浸炭が起こるためには試片が高温にあることと浸炭性雰囲気の存在とを必要とする。この条件を満たすのは(i)昇温および保持加熱、(ii)油焼入冷却の過程である。しかし(i)の過程は保持時間を延長しても浸炭深さが変化しないことから可能性は極めて少ない。これに対し、(ii)の焼入冷却過程で浸炭したとすれば、すべての結果を合理的に説明できる。鋼材の焼入冷却過程については、すでに多賀谷と田村[(4)〜(9)]によって詳細に報告されている。それによると焼入温度[(8)]および焼入試片の質量[(4)〜(6)]が増加するほど冷却時間は延長する。一方、試片が均熱状態にあれば冷却時間が加熱保持時間に関係しない

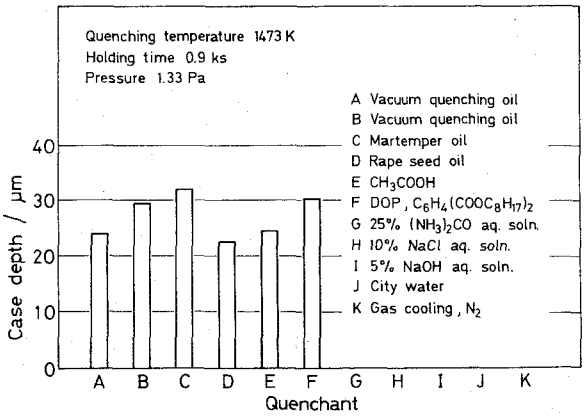


Fig. 6・6 Case depth of iron plates, 17×25×1.75 mm, quenched in various quenchants.

ことは明白である。このような焼入条件に応じた冷却時間の変化はFig．6・2～Fig．6・5の浸炭深さの変化と傾向的に全く一致する。またFig．6・6において、炭素を含む有機系の焼入冷却剤でのみ浸炭層が生成し、その厚さが冷却剤の種類によって異なることも容易に理解できる[(7)(9)(10)]。さらにFig．6・5の結果は、材質およびV／Sが等しい試片はその寸法、形状に関係なく同じ冷却曲線を示す事実[(5)(6)]と良く対応する。ただし、V／Sが等しい場合に同一冷却曲線を示すことは、鋼試片の中心部では成立しても、表面部では必ずしも良好な結果は得られていない[(5)(6)]。その原因は、冷却曲線の測定に熱電対を溶接した鋼試片を用いているため、表面部では不正確になりやすいことにあると考えられる[(11)]。本実験では真の表面の冷却過程を浸炭層に置き換えて測定していることになり、誤差が混入する機会は少ない。またV／Sの等しい試片を同一時間浸炭したときの浸炭深さは、長時間の場合は形状によって異なるが、冷却途中のような極めて短い時間では形状に関係しないと考えてよい[(12)]。

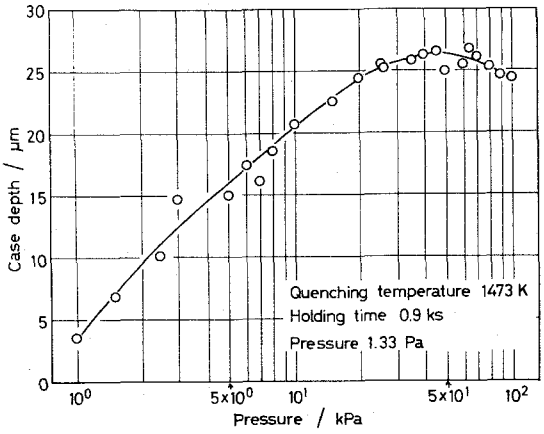


Fig. 6·7 Relation between case depth and pressure on quenching. An iron plate, 17×25×1.75mm, was quenched in oil A.

以上のことから、真空油焼入れで認められる浸炭現象は油中浸漬後の冷却途上で起こったものと推察される。ただし焼入時の圧力が低下すると冷却時間は延長し（付録Ⅱ、Ⅲ参照）、したがって浸炭時間の延長、ひいては浸炭深さの増加が予想されるのに反して、Fig．6・7では逆に減少しているが、この点については次項で検討を加える。

6・3・2　熱分解ガス発生量と熱処理条件の関係

Fig．6・8は焼入冷却途上で発生したガスの分析結果である。ガスの捕集方法（Fig．6・1参照）およびガスの成分から判断して、焼入油の熱分解によって生成したことは疑う余地がない。それゆえ以下では熱分解ガスと呼ぶことにする。この熱分解ガスが浸炭時の反応生成物であることは明らかである。本項では熱分解ガ

ス発生量と熱処理条件の関係を検討し、浸炭が冷却中の蒸気膜段階、沸騰段階、対流段階[7][8]のうちのどの段階で行われたかを考察する。

Fig. 6・9はϕ 12.2 × 50 mmのS 15 Cを各温度から焼入れしたときの熱分解ガス発生量と浸炭深さを示したものである。焼入温度の上昇に伴い発生量は急激に増加している。銀試片（JIS K 2242）[13]による測定ではA油の特性温度は833 Kであるので、鋼の場合の特性温度は1000 K前後と推定される[14]。したがって熱分解ガスは蒸気膜段階が現れる温度からの焼入れにかぎって発生したと考えられる。また浸炭層は少なくとも熱分解ガスが発生した場合にのみ生成している。

Fig. 6・10に熱分解ガス発生量と焼入試片のV／Sとの関係を示す。円柱試片の直径を一定とするとき、発生量と試片長さには比例関係が予想されるので、単位長さ当たりの発生量で表示した。いま寸法因子nを含む$(V/S)^n$をパラメータとすることにより試片寸法に関係しない冷却母曲線[4]〜[6]が得られること、さらに冷却も熱分解も同じ熱の収支に基づくことを考慮して、V／Sを対数

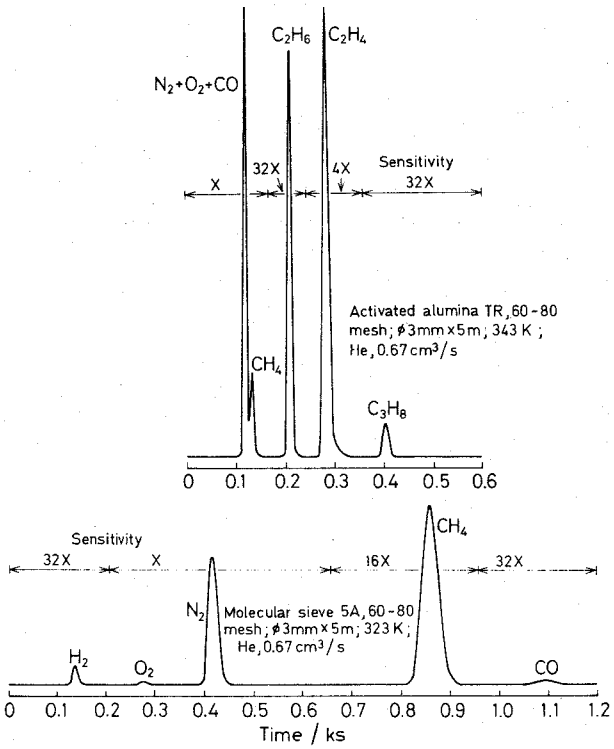


Fig. 6・8 Gas chromatogram for decomposed gas produced from oil A. S 15 C, ϕ 12.2 × 50 mm, was quenched from 1473 K. Decomposed gas: N_2 = 78 : 22.

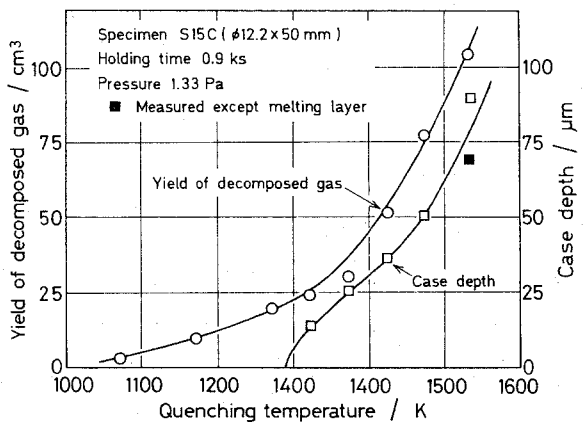


Fig. 6・9 Changes in yield of decomposed gas and case depth with quenching temperature. S15C was quenched in oil A.

軸にとり発生量をプロットしたところ、直線関係を得た。Fig・6・11 はガス発生量と焼入時の圧力との関係を調べたものである。減圧するにしたがってガス発生量は減少している。この結果を説明するため、熱分解ガス発生量と焼入時の圧力との関係を数式的に解析してみる。

大気圧下において、温度T(K)、滞留時間dt(s)での熱分解ガス発生量M_{Ta}は次式で与えられる。

$$M_{Ta}=\left(\sum_{i=1}^{N} K_{ia}\, m_{ia}\, V_a\right) dt \qquad (6\cdot1)$$

ここでK_iとm_iは成分iの温度Tにおける分解速度定数（s^{-1}）と濃度（mol／cm^3）、Nは体積Vの蒸気膜に存在するガスの成分数、添字aは大気圧下での量であることを示す。一方、温度Tでの冷却度定数k_{Ta}（K／s）は

$$k_{Ta}=dT/dt \qquad (6\cdot2)$$

で表され、またFig. 6・9 から熱分解は蒸気膜段階で起こったことが予測されるので、蒸気膜段階の開始温度および終了温度をT_{sa}およびT_{fa}とすると、式（6・1）と式（6・2）より熱分解ガス 総発生量M_a(mol）は

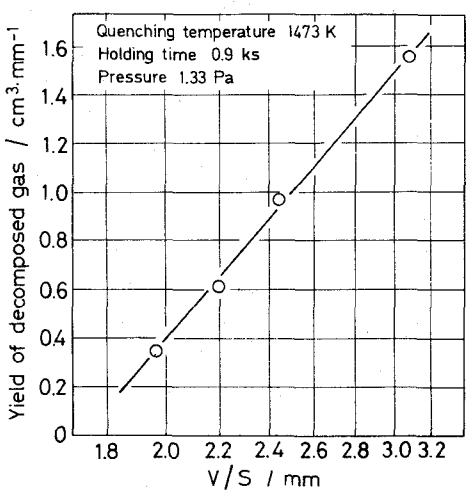


Fig. 6・10 Relation between yield of decomposed gas and volume/surface area (V／S) of S 15 C quenched in oil A.

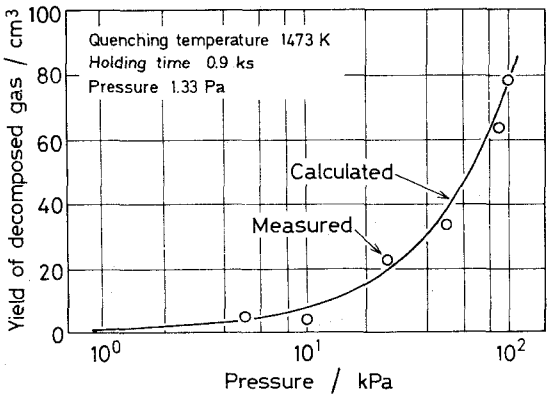


Fig. 6・11 Relation between yield of decomposed gas and pressure on quenching. S 15 C, φ 12.2×50 mm, was quenched in oil A.

$$M_a=\int_{T_{sa}}^{T_{fa}} \left(\sum_{i=1}^{N} K_{ia}\, m_{ia}\, V_a / k_{Ta}\right) dT \qquad (6\cdot3)$$

となる。同様にして、圧力 p（kPa）での総発生量 M_p（mol）は

$$M_p = \int_{T_{sp}}^{T_{fp}} \left(\sum_{i=1}^{N} K_{ip}\, m_{ip}\, V_p / k_{Tp} \right) dT \qquad (6 \cdot 4)$$

と表される。

いま減圧しても、同一重力場では蒸気膜はある厚さ以上に発達し得ないことと冷却曲線が変化しないこととを仮定する。また本実験の圧力範囲で分解速度は圧力に関係しないと考えられるので[15]、

$$K_{ia} = K_{ip}、\ V_a = V_p、\ k_{Ta} = k_{Tp}、\ T_{sa} = T_{sp}、\ T_{fa} = T_{fp} \qquad (6 \cdot 5)$$

とおける。さらに濃度 m_i は圧力に比例するから次式が成り立つ、

$$m_{ip} = (p / 101.1)\ m_{ia} \qquad (6 \cdot 6)$$

したがって式（6・3）、（6・4）、（6・5）および（6・6）より

$$M_p = (p / 101.1)\ M_a \qquad (6 \cdot 7)$$

が得られる。一方、同一圧力下ではモル数と容積は比例関係にあり、測定された発生量 $\tilde{V}$ (cm^3) はすべて大気圧下での値であるから、大気圧および圧力 p での熱分解ガス発生量 $\tilde{V}_a$ および $\tilde{V}_p$ に対して次の関係式が導かれる。

$$\tilde{V}_p = (p / 101.1)\ \tilde{V}_a \qquad (6 \cdot 8)$$

いま式（6・8）に実測値 $\tilde{V}_a = 78\ cm^3$ を代入し計算するとFig. 6・11 の実線のようになり、実測値と非常に良く一致している。

なお式（6・3）、（6・4）において成分数 i はいずれもNで等しいとしたが、そのことはガス分析によって確認した。ただし冷却曲線は圧力の影響を受けるため（付録Ⅱ、Ⅲ参照）、k_T、T_s、T_f は圧力によって異なるはずである。しかしながら、式（6・6）に示すように、圧力は m_i の方に大きく影響し、式（6・5）の仮定にもかかわらず良い一致度を示したものと考えられる。

ところで、Fig. 6・7 の結果について、減圧下では蒸気膜の存続時間が延長し、その結果浸炭深さは増加するはずである。反面、浸炭雰囲気は希薄となり、浸炭性

ガスの試片表面への移動速度および吸着量は低下すると予想される。これらの作用が重複する結果、減圧下のある圧力で最大深さを示したものと推察される。

以上の諸結果より、浸炭は冷却途中の蒸気膜段階で発生した焼入油の熱分解ガスによって行われたと考えられる。

6・3・3　熱分解ガスの分析

すでにFig. 6・8に分析結果の一例を示した。H_2、O_2、N_2、CH_4、C_2H_6、C_2H_4、C_3H_8およびCOが検出された。O_2は焼入油から発生したものか、分析あるいは他の操作時に混入したものかの区別は困難であるが、量的に1％以下と少ないため考察に当たっては一応除外した。N_2は混合に用いたN_2と考えられる。都市ガスを基準にすると、Fig. 6・8の場合H_2：20～25％、CH_4：25～30％、残りC_2H_6、C_2H_4、C_3H_8、COの組成を有していた。ただしその定量化に際して、キャリアガスには通常Heを用いたが、H_2の分析の場合のみArを使用した。また焼入条件（焼入温度、試片寸法、焼入時の圧力）のいかんにかかわらず、同一焼入油から得られた熱分解ガスは同種、同数のガス成分から成っていた。

Fig. 6・12に熱分解ガスの各成分の量および濃度と焼入温度の関係を示す。ガス成分の量および濃度は1473Kでの値を基準（＝1）とした比で表示した。H_2については、キャリアガスにH_2を用いたため感度が低く、またセル極性の反転現象[16]が現れることもあり、定量精度は低いと判断されるので、ここでは対象外とした。さて、各ガス成分の量はいずれも焼入温度の

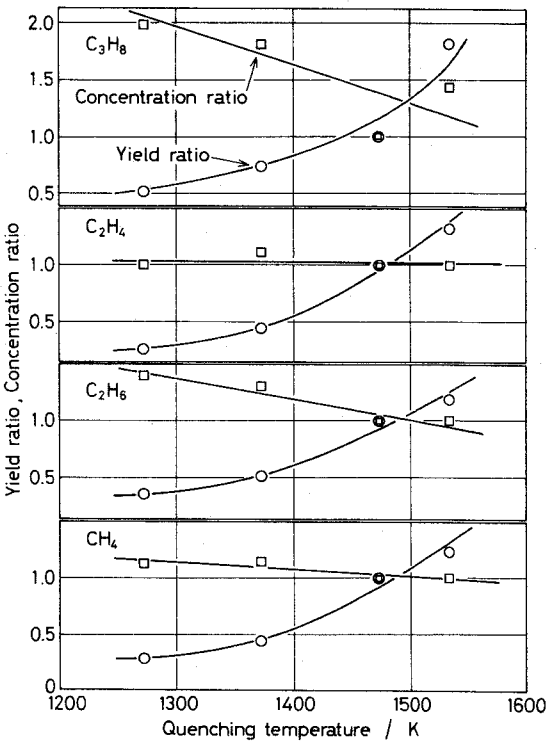


Fig. 6・12 Changes in yield and concentration of decomposed gases with quenching temperature. S 15 C, φ12.2×50 mm, was quenched in oil A.

上昇とともに増加しており、その傾向は分解ガス発生量における関係と一致している（Fig. 6・9 参照）。 このような傾向の一致は焼入温度にかぎらず、試片寸法あるいは焼入時の圧力を変えた場合も同様であった。一方、濃度は C_3H_8 以外は焼入温度に関係なく大略 1 に近い。このことも他の焼入条件に関係しないことが確認できた。したがって同一圧力下での焼入れにおいては、焼入温度あるいは試片寸法が異なっても冷却途中の同一温度での試片は同程度の浸炭能力を持った雰囲気にさらされていると予測される。焼入条件と無関係に類似した組成のガスが発生することから、分解速度は極めて大きく、瞬間的に擬平衡に達したものと推察される。そのことは種々の実験結果[17] からも明白である。 焼入油のベースである重質潤滑油について、例えばNelson [18] の減圧分解の結果から分解速度を推算してみると、1313 K ではわずか 3.5×10^{-4}s で 99 % が分解することになる。換言すれば、蒸気膜形成と浸炭雰囲気の生成はほぼ同時に行われていると考えられる。

Fig. 6・13 は DOP 油から発生した分解ガスの分析結果である。A 油の場合（Fig. 6・8）と同種、同数の成分が認められたが、多量の CO が発生している。DOP油の分子式 $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ からは当然予測される結果である。ただし本実験で充塡剤として用いたモレキュラシーブ 5A と活性アルミナ TR では CO_2 の分析はできない。

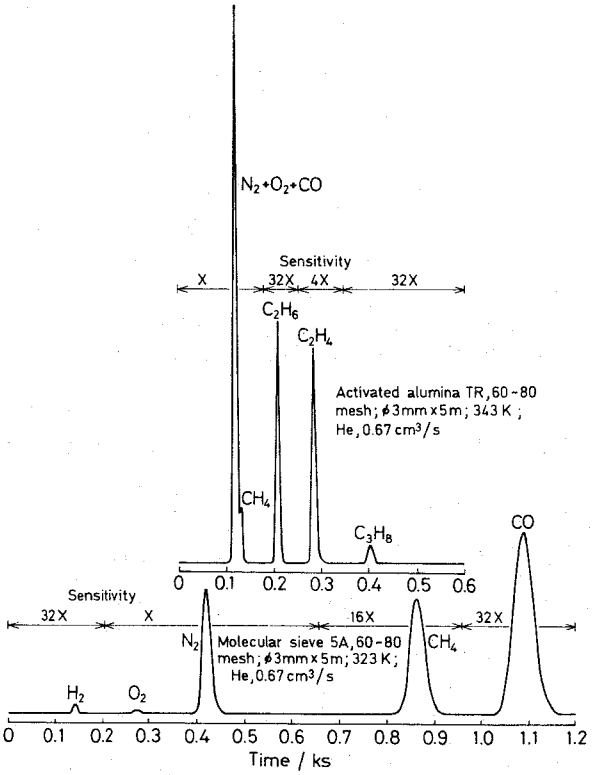


Fig. 6・13 Gas chromatogram for decomposed gas produced from DOP oil. S 15 C, ϕ12.2 × 50 mm, was quenched from 1473 K. Decomposed gas : N_2 = 64 : 36.

6・3・4 真空油焼入れと従来の油焼入れとの比較

浸炭の原因が焼入冷却途中の蒸気膜段階で発生した焼入油の熱分解ガスとの反応にあるとすれば、塩浴炉やガス雰囲気炉を用いて油

焼入れした場合でも浸炭の可能性がある。しかし現在までそのような事実は報告されていない。さらに真空油焼入れの場合でも、高速度鋼以外の鋼種では、それらに適正な焼入条件のもとでは浸炭は認められていない[19]。本項ではこれらの点について検討する。

塩浴炉の場合、鋼材に付着した溶融塩は鋼材と大気との反応のみならず、鋼材と熱分解ガスとの反応に対しても障壁となることは十分予想される。さらに塩浴炉やガス雰囲気炉では鋼材の酸化を完全に防止することはかなり困難であり、生じた酸化膜が鋼材と熱分解ガスとの接触を妨げ、浸炭反応を阻害すると考えられる。Photo. 6・2 (a)に示すように、真空焼入れでは浸炭層を生じたが、真空中で1473Kまで昇温後、空気を50.5 kPaまで導入し、0.9 ks保持してから焼入れした場合、

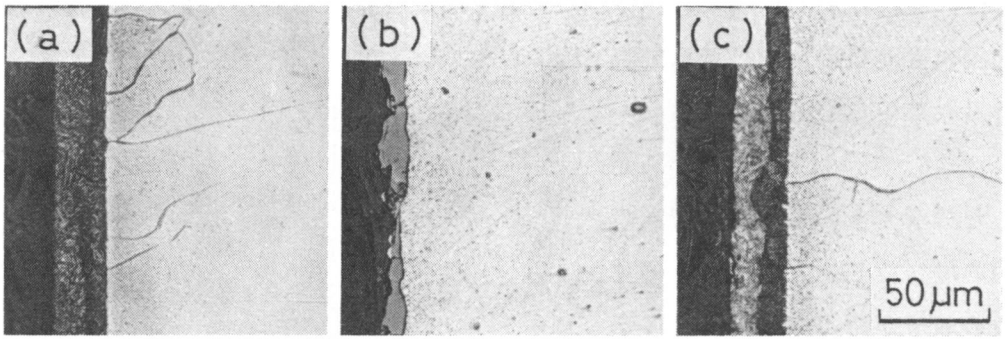


Photo. 6・2 Cross-sectional microstructures of iron plates, 17×25×1.75mm, quenched in oil A after being heated at 1473 K for 0.9 ks in (a) a pressure of 1.33 Pa, (b) air of 50.5 kPa, and (c) N_2 of 101.1 kPa.

酸化膜が密着した部分では浸炭していない（Photo. 6・2 (b)）。ただし酸化膜がはく離した箇所では浸炭層が観察されることもあった。さらに(c)の精製窒素ガス中で加熱、焼入れした試片には真空焼入れ(a)と全く同じ厚さの浸炭層が生成している。したがって、浸炭反応の生起には試片表面の清浄加熱が不可欠な条件であると言える。

一方、高速度鋼の焼入温度は1450K以上の高温にあり、その結果、油焼入冷却途中で安定な蒸気膜が形成され、雰囲気的ならびに温度的にも浸炭が容易な状況に置かれる。この観点から、1473Kから1273Kまでガス冷却後、油焼入れしたSKH 9に白層すなわち浸炭層が生じなかった（5・3・1項）原因は、蒸気膜形成が困難であったためと解釈できる。また他の鋼種で浸炭が起こらなかった事実について

は、その確認はすべてFig. 1・1の工業用真空熱処理炉で行ったものであるが、この炉の特性として加熱終了後の試片を焼入室に搬送する間に温度がある程度降下するため、高速度鋼に比して焼入温度がかなり低い他の鋼種では蒸気膜形成が一層抑制されたものと考えられる。

以上のことから、鋼の表面が清浄加熱され、かつ高温から油焼入れされる場合には、他の焼入法においても浸炭が起こる可能性があると言える。ただ真空焼入れでは、清浄加熱および高温加熱が容易であるといった特質上、浸炭現象を誘発しやすすい状況に置かれている。

6・3・5　浸炭深さの数値的検討

冷却途中の蒸気膜段階という極めて短い時間に浸炭層がどの程度の厚さで生成するかを次式を用いて検討してみる。

$$(C - C_0) / (C - C_s) = 1 - \mathrm{erf}\,(x / 2\sqrt{D \cdot t}) \qquad (6 \cdot 9)$$

ここでCは時間t、表面からの距離xにおける炭素濃度、C_0は基地の炭素濃度、C_sは表面炭素濃度、Dは炭素の拡散係数である。もちろん、式（6・9）は本現象のように温度が時間とともに変化する場合は適用できないが、各変数の値を合理的に選べば、浸炭深さのオーダー的な検討には有効であると考えられる。なお温度の時間的変化なども組み入れた厳密な取り扱いについては第7章および第9章で論じる。

まず17×25×1.75mmの純鉄試片の焼入冷却曲線を冷却母曲線の作成法[5][6]にしたがって計算すると、Fig. 6・14のようになる。計算に必要な比熱と密度は、銀は1173K、鉄は1273Kでの値を選んだ（Table 6・2参照）。比熱はデータ集[20]、密度に関しては適当な報告がないため格子定数[21]から算出した。また寸法因子nについては、蒸気膜段階ではニュートンの冷却則に

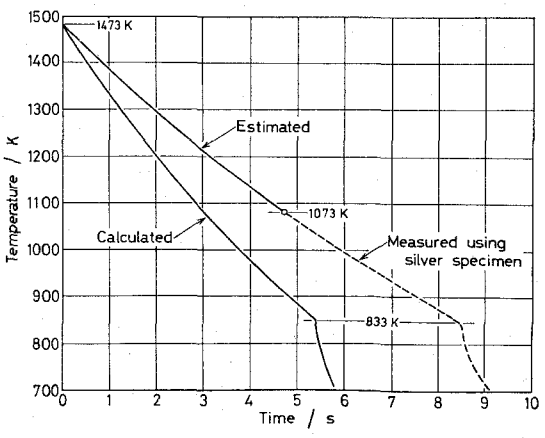


Fig. 6・14 A cooling curve of an iron plate, 17×25×1.75 mm, calculated from the master cooling curve for oil A.

ほぼ近い冷却が行われるが、その冷却則に完全に従うときには次元解析的には1となるべき定数であり[6]、また銀試片による測定でも急冷度の小さい蒸気膜段階では1に近い値を示す[22]ことからn＝1とした。

Table 6・2 Values of density, specific heat, V/S, and size factor n used in the calculation of the cooling curve shown in Fig. 6・14.

Specimen	Density (kg/m^3)	Specific heat (kJ/kg・K)	V/S (mm)	Size factor n
Silver at 1173 K	9.95×10^3	0.285	2.5	1
Iron at 1273 K	7.63×10^3	0.674	0.875	

このようにして求めた1473Kから1373、1323、1273、1223Kの各温度までの到達時間は、それぞれ0.65、1.00、1.37、1.75sである。一方、$(C-C_0)/(C_s-C_0)$は表層が溶融した試片もあったので一応10^{-2}、拡散係数はWellsら[23]のオーステナイト相でのデータ（$D_0=0.42cm^2/s$、Q＝144.01kJ/mol）を選び、浸炭反応が固相内の拡散律速であるとすれば、各温度と時間の組み合わせで式（6・9）から得られる浸炭深さは10～25μmの範囲にある。1473Kから焼入れしたときの実測値は約24μmであることから、浸炭層が冷却途中で瞬間的に生成することは十分可能である。

6・3・6　雰囲気から見た高速度鋼の浸炭の可能性

前章では、高速度鋼の浸炭について固相側から検討し、連続冷却中での浸炭という特殊な状況下では浸炭が進行しうることを指摘した。しかし、気相側から見ると、たとえオーステナイトの炭素が未飽和であっても、雰囲気のカーボンポテンシャルが低い場合には浸炭は起こらない。ここではこの点について検討する。

熱分解ガスの分析結果から判断して、実際の雰囲気よりもはるかにカーボンポテンシャルが低いと考えられるH_2：75%、CH_4：25%からなる雰囲気をCoriolisの図[24]に当てはめてみると、蒸気膜が存在したと考えられる1100K以上では完全に煤の析出域にある。これは鉄についての結果ではあるが、SKH9に対しても大きな誤りはないと思われる。むしろCoriolisの図の適用は気相と固相が平衡状態にある場合に限られることに問題が残る。すなわち、通常のガス浸炭で平衡に達するためには長時間を要する。Collinら[25]はその理由として、浸炭初期では表面炭素量の増加速度が鋼材表面へのガスの移動およびそこでの分解によって律速されるこ

とを明らかにしている。ところが焼入冷却途中での浸炭では、鋼材表面に接触した焼入油は蒸気膜形成後もその表面に吸着し、直接分解して浸炭するものと考えられる。そのような状況では、ガスの移動速度は無視でき、吸着した油分子の分解速度も非常に大きいため[18]、鋼中の炭素拡散が律速段階となるであろう。その結果、瞬時にして表面炭素量を増したと推察される。

6・4 結　言

鋼の真空油焼入れで認められる浸炭現象について、その機構を解明するために、焼入条件による浸炭深さおよび焼入油の熱分解ガス発生量の変化を調べ、また熱分解ガスの分析を行い、それらの結果を検討して、以下の結論を得た。

(1) 浸炭はある焼入温度を臨界点とし、それ以上の温度から焼入れした場合にのみ起こる。この臨界焼入温度は焼入油の種類および焼入試片の寸法、形状によって異なった値を示す。

(2) 浸炭は、焼入冷却途中の蒸気膜段階で発生した焼入油の蒸気および熱分解ガスとの反応によって起こったものである。

(3) 熱分解ガスは、焼入油の種類にかかわらず、メタン、エタン、エチレン、プロパン、水素、一酸化炭素が検出されたが、ディオクチルフタレイトや菜種油のように成分として酸素を有するものでは多量の一酸化炭素が発生した。

(4) 浸炭の生起条件としては(i)鋼表面が清浄加熱されること、(ii)焼入条件は、冷却途中で蒸気膜段階が現れるようなものであること、(iii)焼入冷却剤は熱分解によって浸炭性のガスを発生しうること、(iv)冷却途中において、鋼の炭素量が未飽和であることのすべてが満たされることである。したがって焼入冷却途中での浸炭は真空焼入れに特有な現象ではなく、他の焼入法においても起こりうる。

(5) 浸炭を防止するには上記(i)〜(iv)の条件のうちいずれか一つを消去すればよく、第4章の結言(3)に示した方法は条件(ii)を消去した方法である。

(6) 本章の結論により、第5章の結論(1)、(4)、(5)が合理的に説明できる。

文　献

(1) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger : Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press Ltd., Oxford, (1957), p. 171.

(2) P. J. Berenson : Int. J. Heat Mass Transfer, **5** (1962), 985.
(3) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究, (1958), p. 65.
(4) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **20** (1956), 124.
(5) I. Tamura and M. Tagaya : Trans. JIM, **5** (1964), 67.
(6) 田村今男, 多賀谷正義：日本金属学会誌, **26** (1962), 651.
(7) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **B-15** (1951), 538.
(8) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **B-15** (1951), 589.
(9) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **16** (1952), 342.
(10) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **17** (1953), 217.
(11) J. V. Beck : Trans. ASME, Ser. C, **84** (1962), 124.
(12) L. S. Darken and R. W. Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGraw — Hill, New York, (1953), p. 447.
(13) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **B-15** (1951), 535.
(14) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究, (1958), p. 76.
(15) ザハネン著, 鹿島晃久, 原 泰信共訳：石油コンヴァーション, 共立出版, (1942), p. 152.
(16) 日本分析化学会編：機器ガス分析法, 新分析化学講座 1, 共立出版, (1960), p. 94.
(17) 例えば, G. E. Herriot, R. E. Eckert and L. Albright : AIChE J., **18** (1972), 84.
(18) ザハネン著, 鹿島晃久, 原 泰信共訳：石油コンヴァーション, 共立出版, (1942), p. 149.
(19) 綱沢栄二, 山中久彦, 中村 衛：大阪府立工業奨励館報告, **55** (1971), 1.
(20) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, (1974), p. 16 および p. 32.
(21) W. B. Pearson : Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon, (1958), p. 262 and p. 631.
(22) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究, (1958), p. 55.
(23) C.Wells, W.Batz and R.F. Mehl : Trans. AIME, **188** (1950), 553.
(24) E. G. Coriolis, O. E. Cullen and J. Huebler : Trans. ASM, **38** (1947), 659.
(25) R. Collin, M. Brackaczek and D. Thulin : J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 1122.

第７章　油焼入冷却途上における浸炭現象の焼入温度依存性

７・１　緒　　言

鋼を真空油焼入れすると、条件によっては、焼入冷却途上の蒸気膜段階において焼入油の熱分解ガスとの反応による浸炭現象が起こることがある（第６章）。ひとたびこの現象が起こると、表面の光輝性に優れ、かつ表層の性状変化のない鋼を得るという真空熱処理の目的とは全く逆行した結果がもたらされる。すなわち、煤の析出や焼き付きによって光輝性は極度に劣化し（４・３・３項～４・３・５項)、また表層は著しく変質する（第５章、８・４・１項(2)、(3)および付録Ｉ）。しかも不都合なことには、上記の現象は真空熱処理の主たる対象である高合金鋼の場合にはとくに起こりやすい（４・３・５項）。したがって、真空熱処理の機能を十分に果たすためには、この浸炭の防止方法を是非とも確立しなければならない。その場合浸炭現象を決定づける因子を明らかにし、それらが浸炭現象にどのように係わっているかを把握しておくことは極めて有意義であると考えられる。

本章では、まず焼入冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式を導出した。そして浸炭現象の焼入温度依存性について解析を行い、実験結果との比較を通じてその妥当性を立証するとともに、浸炭現象に及ぼす諸因子の影響を定量的に明示し、浸炭の防止方法を考えるうえでの明確な指針を与えた。

なお、本章で解析結果との比較に用いた実験結果はすべて第６章に示した純鉄（以下、鉄試片と呼ぶ）の焼入実験における結果である。

７・２　油焼入冷却過程と浸炭現象の対応

Ｆｉｇ．７・１の冷却曲線Ⓐに示すように焼入冷却過程は通常Ｉ～Ⅳの四つの段階からなっている[(1)]。第Ｉ段階は鋼周辺の焼入油が急熱されて沸点に達するまでの初期急冷段階である。第Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ段階はそれぞれ蒸気膜段階、沸騰段階、対流段階と呼ばれている。第６章の結果によると、これらの各段階と浸炭現象との対応は次のように考えられる。まず鋼表面の温度は第Ｉ段階で T_1 まで降下する。つぎに T_1 で蒸気膜が形成されると同時に焼入油の熱分解ガスが発生し、浸炭が開始する。その後、温度降下とともに浸炭が進行するが、特性温度 T_2 に至って蒸気膜は崩壊し、浸炭は終了する。さらに核沸騰による冷却を受け、対流段階開始温度 T_3 を経て対

流段階に移行し、焼入れが完了する。すなわち、本章の解析は浸炭が蒸気膜段階のみで行われたことを前提としている。なお以下の論述では、浸炭に即した表現として T_1、T_2、T_3 の代わりにそれぞれ T_{cs}（浸炭開始温度）、T_{cf}（浸炭終了温度）、T_b（沸点）の記号（呼称）を使用する。本章で用いた記号の意味は最後に一括して掲げた。

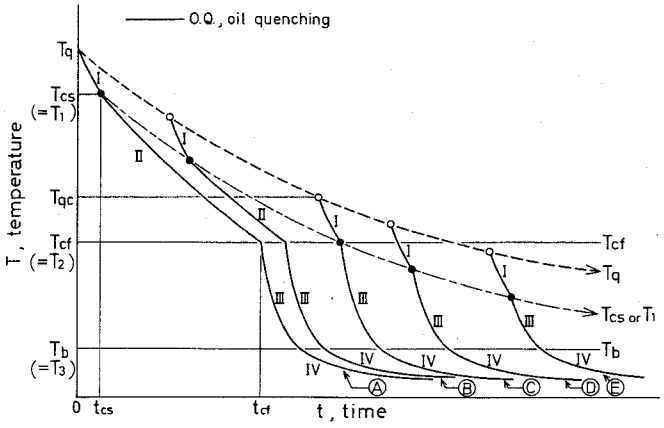


Fig. 7·1 Schematic representation of change in cooling stages of oil-quenching with quenching temperature.

さて、焼入温度 T_q を順次低下せしめていったときの冷却曲線はFig.7·1の実線Ⓑ～Ⓔのように変化する。すなわち、T_{cs} は T_q の降下に対応して低下するのに対して、T_{cf} は特性温度 T_2 と同義のものであり、焼入油に固有な値をとるため、蒸気膜段階が徐々に短かくなり(Ⓑ)、ついには現れなくなる（Ⓒ～Ⓔ）。いまⒸのごとく $T_{cs} = T_{cf}$ となるような T_q に注目してみると、これはその温度から焼入れしたときに蒸気膜段階が現れるか否か、換言すれば浸炭が起こるか否かの臨界点を示すものである。この温度こそが臨界焼入温度（6・3・1項参照）にほかならず、以下ではこれを T_{qc} と表すことにする。ところで、ある鋼の焼入れにおいて、$T_q \leqq T_{qc}$ の場合（Ⓒ～Ⓔ）は直接油焼入れしても浸炭は起こらないが、逆に $T_q > T_{qc}$ の場合（Ⓐ、Ⓑ）はそのまま焼入れしたのでは浸炭が起こってしまう。その意味で T_{qc} は浸炭の防止方法を考えるうえで極めて重要な指標となるものである。

なお、T_{qc} を実験的に求めるには、一定寸法、形状の試片を種々な T_q から焼入れし、それによって生じた浸炭層の厚さXを T_q に対してプロットしたときにXが0となる T_q で与えられる。これまでの実験によると、T_{qc} は少なくとも焼入試片の寸法、形状と焼入油の種類に応じて異なった値を示すことがわかっている（Fig. 6·2～Fig. 6·4およびFig. 8·1参照）。

7・3　冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式

拡散係数Dは温度Tによって変化するが、連続冷却中では時間tの関数となる†。すなわち、試片表面の冷却曲線を

$$T = f(t)、あるいは\ t = f^{-1}(T)$$

で表すとき、次の関係式が成立する。

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) = D_0 \exp(-Q/Rf(t)) = D(f(t))$$

ここでD_0は振動因子、Qは活性化エネルギー、Rは気体定数である。ところで、一定温度ではFickの第2法則から

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (7・3a)$$

となるが、冷却途中を考えると

$$\frac{\partial C}{\partial I} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\ 、ただし\quad I = \int_0^{t_1} D(f(t))\,dt \qquad (7・3b)$$

となる[3]。ここで

$$\left.\begin{array}{ll} 初期条件 & : t = 0 のとき、x > 0 で C = C_0 ; \\ 境界条件 & : x = 0 で常に C = C_s \end{array}\right\} \qquad (7・4)$$

とし、温度が変っても初期条件と境界条件が変らないと仮定すると、式（7・3b）の解は次式で与えられる。

$$(C - C_0)/(C_s - C_0) = 1 - \mathrm{erf}(x/2\sqrt{I}) \qquad (7・5)$$

ここにCは時間t_1、表面からの距離xの位置における炭素濃度、C_0は基地の炭素濃度、C_sは表面炭素濃度である。

さて蒸気膜段階、すなわち区間〔T_{cf}、T_{cs}〕において$f^{-1}(T)$はTについて単調減少で、かつ$df^{-1}(T)/dT$は連続であるから、式（7・3b）のIは次のようになる。

---

† 試片内部に生じる温度勾配のために距離xの関数でもある。しかし本章で解析の対象として扱う鉄試片の焼入実験で得た深炭深さは最大で約60μmであり（Fig. 6・5参照）、その位置と表面との温度差を冷却速度が150K/sのときについて計算してみると1.3Kにすぎず[2]、実質的には無視できる。また濃度依存性については計算の過程で若干の配慮を加えた。

$$I=\int_{t_{cs}}^{t_{cf}} D(f(t))\,dt=\int_{T_{cs}}^{T_{cf}} D(T)\ \frac{d f^{-1}(T)}{dT}\ dT \qquad (7\cdot 6)$$

ここで t_{cs}、t_{cf} はそれぞれ浸炭の開始時間、終了時間である。したがって最終的に次式が得られる。

$$(C-C_0)/(C_s-C_0)=1-\mathrm{erf}\left(x/2\sqrt{\int_{T_{cs}}^{T_{cf}} D(T)\ \frac{d f^{-1}(T)}{dT}\ dT}\right) \qquad (7\cdot 7)$$

7・4　解析に用いたデータおよびその決定方法

本章では第6章の純鉄の焼入実験のうちの浸炭深さと焼入温度の関係（Fig. 6・2）について解析を行うことにするが、それに当たって必要となるデータ、それらの求め方、および解析を進めるうえでの若干の仮定について述べる。

7・4・1　冷却曲線 $T=f(t)$

熱電対を用いた測定では、熱電対挿入による試片内部での熱流の乱れや、試片と熱電対との熱的物性値の相違が測定誤差の原因となる[4]。本実験のように試片が小さく（17×25×1.75㎜）、かつ表面部の測定ではその誤差はとくに著しい。また実際に試みた測定では再現性に乏しく、初期急冷段階が検出できないなど、十分な精度および情報を得ることができなかった。そこで現在のところ真の表面の冷却曲線にもっとも近い測定が可能であると考えられる銀試片[5]（φ10×30㎜、JIS K2242）を用い、その曲線から求めることにした。その手順をFig. 7・2に示す。

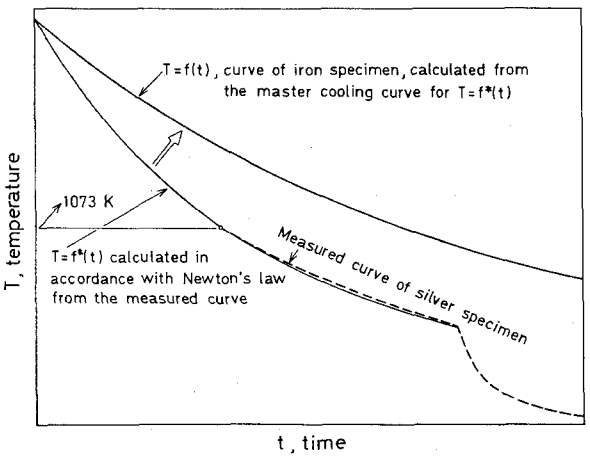


Fig.7・2 Procedure for calculation of the cooling curve of an iron specimen.

まず蒸気膜段階ではニュートンの冷却則にかなり合致した冷却挙動を示すから[6]、次式（7・8）を用い

て銀試片の特性温度から1073 Kまでの区間での平均熱伝達率α^*を、実測曲線に近似するように決定する。以下、上付添字＊はその記号が銀試片に関することを表す。

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_1(\mu_n)}{\mu_n\{J_1^2(\mu_n)+J_0^2(\mu_n)\}} e^{-\mu_n^2 \tau} J_0(\mu_n R) \qquad (7\cdot 8)$$

ただしμ_nは次方程式のn番目の正根である[7]。

$$B = -\mu J_0'(\mu)/J_0(\mu) = \mu J_1(\mu)/J_0(\mu) \qquad (7\cdot 9)$$

ここで無次元数$\theta = (T-T_l)/(T_q-T_l)$、$B=\alpha r_0/\lambda$、$R=r/r_0$、$\tau=at/r_0^2$、また$T_l$：油温、$r_0$：円柱半径、r：中心からの距離、$\lambda$：熱伝導率、$a$：温度伝導率（$=\lambda/\rho c$）、$\rho$：密度、c：比熱、$J_0$、$J_1$：第1種0次、1次のベッセル関数である。

さてつぎに、求めたα^*を式（7・8）に代入し、銀試片の冷却曲線を解析に必要な高温域まで延長したものを$T=f^*(t)$とする。ところが、このα^*は膜沸騰を主体とする蒸気膜段階全域での平均値であり、当然、放射伝熱に関する要素をかなり含むことになる[8]。他方、放射率は銀と鉄では大きく異なる[8]。したがって、ここで求めた$T=f^*(t)$はそのままでは鉄試片での解析に使用することはできない。そこで、次式に示すように冷却母曲線の原理[9][10]を適用して、$T=f^*(t)$を体積V、表面積Sの鉄試片に対する冷却曲線$T=f(t)$に変換した。

$$T=f(t)=f^*\left[\left\{\rho^* c^* (V^*S/VS^*)^n/\rho c\right\} t\right] \qquad (7\cdot 10)$$

ここにnは寸法因子である。

式（7・8）の計算は1項近似とし、固有解μ_1は数表など[11][12]を利用して求めた。T_lは蒸気膜段階での冷却であることを考慮してT_bに等しいものとし、銀試片の冷却曲線からT_3を求めて代用した。計算に使用した銀および鉄の諸物性値をTable 7・1に示す。銀は843～1073K、鉄は1183～1473Kでの平均値で

ある†。これらの大部分はデータ集[13]から引用した。ただし銀のλは常温から843Kまでしか集録されておらず、その平均値は371.12W/K・mである。一方、多賀谷と田村[14]は冷却能に関する一連の解析において、848K以上での外挿値を含めた常温から1073Kまでの平均値として401.25W/K・mを採用している。したがって本解析では471.54W/K・mとした。またρは適当な文献がないため格子定数[15]から算出した。

Table 7·1 Values of densily, specific heat, conductivity, and V/S used in the calculation of cooling curves. *

Specimen	ρ, density (kg/m^3)	c, specific heat (kJ/kg・K)	λ, thermal conductivity (W/K・m)	V/S (mm)
Silver	10.05×10^3	0.276	451.54	2.5
Iron	7.52×10^3	0.657	28.74	0.875

*values of silver and iron are mean values from 843K to 1073K and from 1183K to 1473K, respectively.

Table 7·2 Values obtained from the cooling curve of the silver specimen.

Oil	t_{cf}(s)	T_2 (K)	T_3 (K)	α^* (kW/m^2・K)
A	3.79	833	703	1.887
B	2.68	867	656	1.764

t_{cf} is the duration of the vapor film, T_2 the characteristic temperature, T_3 the starting temperature of the convection cooling stage, α^* the average heat transfer coefficient at the vapor cooling stage.

さらにTable 7・2には第6章で使用した焼入油A、Bについて銀試片で測定した諸特性値と計算で求めたα^*を示す。なお式(7・10)の計算に必要なn値の決定については次節で述べる。

7・4・2 焼入温度T_q、浸炭開始温度T_{cs}、浸炭終了温度T_{cf}の関係

温度T_lの焼入油に試片をT_qから焼入れしたとき、蒸気膜が形成される時間t_{cs}

† 今回の一連の研究では11点の焼入油を使用した(本章ではそのうちの2点、他は第10章で論述する)が、それらの特性温度の平均値は843Kであった。また鉄に対しては、後述するように、浸炭はオーステナイト域(1183K以上)で行われたと考えられること、n値の決定には1473K以下からの焼入れでの浸炭深さの値を使うことを考慮した。

までに試片の単位表面積を通して流出する熱量Hを考えてみる。この段階では試片は十分な高温にあるため熱流束は非常に大きく、かつ短い段階であるから、試片表面とそれに接した油の温度はいずれも時間に対して直線的に変化すると考えてよい。そこでそれらの温度変化を

$$\left.\begin{array}{l}\text{試　片：}T = kt + T_q\ ,\ t = t_{cs}\ \text{で}T = T_{cs}\ ;\\ \text{焼入油：}T = k't + T_l\ ,\ t = t_{cs}\ \text{で}T = T_b\end{array}\right\} \qquad (7\cdot 11)$$

で表すと、Hは次式で与えられる。

$$H = \int_0^{t_{cs}} \{(kt + T_q) - (k't + T_l)\}\,\alpha\,dt$$

$$= (T_{cs} + T_q - T_b - T_l)(T_{cs} - T_q)(\alpha/2k) \qquad (7\cdot 12)$$

一方、前述したように臨界焼入温度 T_{qc} から焼入れしたときには $T_{cs} = T_{cf}$（Fig. 7・1参照）となるから、次式が成立する。

$$H = (T_{cf} + T_{qc} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc})(\alpha/2k) \qquad (7\cdot 13)$$

ここで、Hは T_q によってあまり変動しないと考えられる。また初期急冷段階のビオ数Bは大きくても1以下と推算されるが、その場合、ニュートンの冷却則を仮定した計算によると、$(\alpha/2k)$は T_q に関係しない定数とみなすことができる。したがって、式（7・12）および式（7・13）から次の関係式が得られる。

$$T_{cs} = A + \{A^2 + T_q(T_q - 2A) - (T_{qc} + T_{cf} - 2A)(T_{qc} - T_{cf})\}^{1/2} \qquad (7\cdot 14)$$

ここで $A = (T_b + T_l)/2$ である。いま T_{qc} は実験的に求めることができるから、結局、式（7・14）によって T_q、T_{cs} および T_{cf} の関係が与えられる。なお式（7・14）の T_b は $T_b + \Delta T$（沸点＋臨界過熱度）とすべきであるが[(1)(16)]、T_b として計算に代用する対流段階開始温度 T_3 は T_b よりも過剰な値を示す傾向があることから[(16)]、そのことによる誤差はかなり相殺されると考えられる。この事情は前項に述べた α^* の決定においても同様である。

7・4・3　炭素の拡散係数D(T)

鉄試片の焼入れで得られた浸炭層にはそのほぼ全域にわたって針状のマルテンサイト(α')が生成していた（Photo. 6・1参照）。またそれらの試片をX線回折分析すると多量のオーステナイト(γ)が検出されることも多い（付録IのFig. 8(d)）。これらの事実は浸炭のほとんどがγ域で行われたことを示している。さらに拡散現象において、その速度は温度上昇とともに急激に増加する。したがって高温域でのγ相への浸炭が支配的であり、冷却中の低温域で変態によって現れるフェライト(α)相への浸炭はごくわずかであると考えられる。それゆえ本解析ではγ相への浸炭現象として扱うことにする。

さて本現象では試片の表層が溶融する場合もあること（6・3・1項）などから判断して、浸炭層の炭素濃度がかなりの高域に及んでいることは明白である。一方炭素の拡散係数は強い濃度依存性を示す[17]。それゆえ炭素の拡散係数としては、Fe 0.88C mass %のγ相でのデータ、すなわち$D_0 = 0.14 cm^2/s$、$Q = 133.05$ kJ/mol[17]を採用した。

7・4・4　表面炭素濃度C_sおよび浸炭深さXの位置での炭素濃度C_x

いま扱おうとする浸炭は固相内での炭素の拡散が律速段階となっているか、あるいはそれに近い状況と考えられる（6・3・6項）。その場合、C_sはごく短時間で固溶限に達することが予想される。また拡散速度は高温ほど大きいから、最終的に得られた浸炭深さXには浸炭初期での履歴を大きく残すはずである。それゆえC_sとしては鉄－セメンタイト準安定系状態図[18]における浸炭開始温度T_{cs}でのγに対する固溶限の値を用いた（Fig. 7・3）。

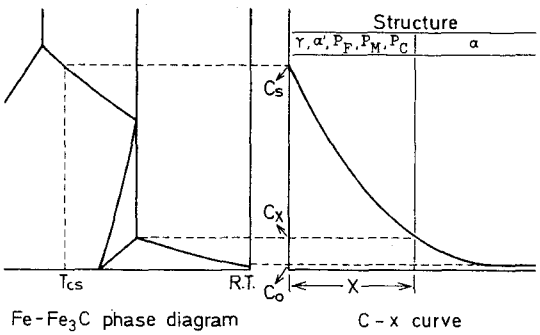


Fig. 7・3 Relationship between carbon profile and Fe－Fe_3C system equilibrium phase diagram.

次にC_xについて考えてみる。本実験では、焼入後の鉄試片の断面を3%ナイタルで腐食したときに黒色を呈した層を浸炭層と考え、その厚さを浸炭

深さXとしている（6・2節参照）。ところでγ状態にある試片が浸炭されたときの炭素濃度は表面の C_s から基地の C_0 まで連続的に減少する分布を示すはずであるが、それを急冷した場合、その分布はほぼそのまま室温まで持ち来たされると考えられる。したがって非浸炭部、すなわち $x \geqq X$ における濃度分布はFig．7・3のように C_x から C_0 までの単調減少を示すことになる。一方、試片の組織は表面から内部への炭素濃度の減少に伴う臨界冷却速度の増大に対応してγ、α'、トルースタイト（P_F）、ソルバイト（P_M）、パーライト（P_C）が現われるはずであり、また試片は純鉄（0.007 mass %）であるから最終的に内部はα単相となる。いまこれらの組織と濃度分布との対応を考えてみると、$x \leqq X$ における浸炭層、すなわち腐食により黒色を呈した層の組織として可能性があるのはγ、α'、P_F、P_MおよびP_Cである。逆に $x \geqq X$ の白色を呈した組織はαと考えられる。したがってFig．7・3の濃度分布における C_x はαに対する炭素の最大固溶限以下の値でなくてはならない。ただし、試片が急冷されたという背景を考えると、$x = X$ に隣接するαが室温において炭素を過飽和に固溶していることは当然予想される。それゆえ、ここでは C_x の値としてFig．7・3に示すようにそれがとりうる上限、すなわちαに対するセメンタイトの最大固溶限（0.0218 mass %[18]）を仮定した。

7・5　計算方法および計算結果と実験結果の比較

17×25×1.75㎜の鉄試片を種々な温度からTable 7・2のA油とB油に焼入れしたときの浸炭深さを図示したのがFig. 7・4である。以下ではこの浸炭深さXと焼入温度 T_q の関係に対し、前節に示したデータを用いて計算を行うわけであるが、前節では浸炭の開始温度 T_{cs}、終了温度 T_{cf}、寸法因子nについては具体的な値を提示するには到らなかった。そこで、まずそれらの値を決定する手順をA油の場合に・

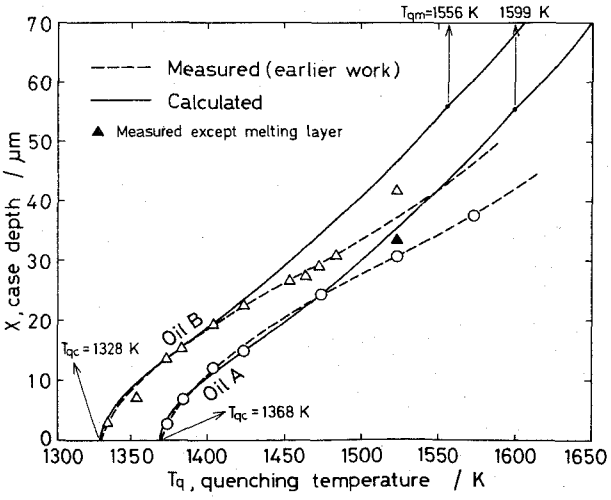


Fig.7・4 Comparison between theoretical case depth and measured case depth.The iron specimens 17×25×1.75㎜ in size were quenched in oil A and oil B shown in Table 7・2.

ついて述べる。

いま T_{qc} は1368Kと測定されている。ここで、T_q を1473Kと設定し、さらに T_{cf} に対して任意のある値を仮定すると、式（7・14）からそれに対応した T_{cs} が決まる。一方、Table 7・2の α^* を式（7・8）に代入すると $T = f^*(t)$ が求まり、それと式（7・10）よりnを未知数として含む $T = f(t)$ が得られる（Fig. 7 2参照）。このようにして求めた T_{cs}、T_{cf}、$T = f(t)$、また前節で決定した $C(= C_x)$、C_s、C_0（以上Fig.7・3参照）、$D(T)$ の諸データ、および $T_q = 1473K$ でのXの実測値（$= 2.45 \times 10^{-3}$ cm、Fig.7・4参照）を一括して式（7・7）に代入すると、この等式を成立させるnの値がただ一つ決まる。このような手順に従ってある T_{cf} 値に対応するn値の組合わせ（T_{cf}，n）を数多く求め、それを T_{cf} －n座標にプロットしていくとFig.7・5に示すように連続な曲線が描ける。このような曲線を $T_q = 1423K$ の場合についても描くと2本の曲線は一つの点で交わる。ここでnと T_{cf} はいずれも T_q に無関係な焼入油の固有値であるから†、求るn、T_{cf} はその交点の座標で与えられる。A油の場合 $n = -0.080$、$T_{cf} = 1126$ Kとなる。同様にしてB油では -0.107、1148Kであった。なお、焼入実験において T_q が高くなると試片表面に煤の析出が起こるが、そのときの T_q とXはn と T_{cf} を決定するためのデータとしては使用できない。

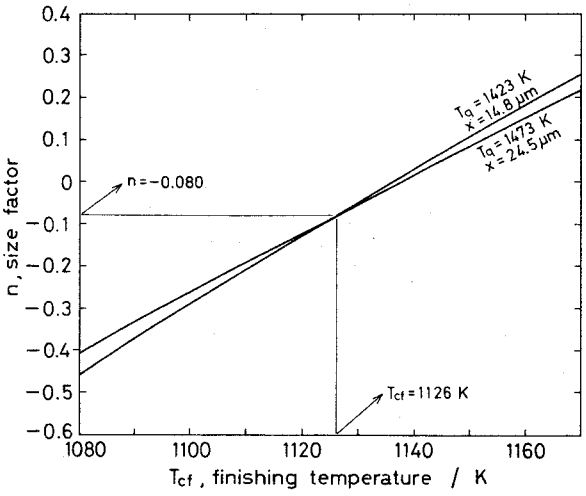


Fig.7・5 Determination of the size factor and the finishing temperature of the carburizing in the case of quenching of the iron specimen 17×25×1.75 mm in size in oil A.

ところで、以上のようにして求めたnと T_{cf} をそれぞれ式（7・10）と式（7・14）に代入すると、T＝

† 田村[19]のデータによると、厳密にはnは T_q と無関係ではないようである。しかしながら本解析でのnは蒸気膜段階のみを対象としており、少なくとも伝熱機構が同じ冷却段階だけに限定すれば、nを焼入油の固有値と考えてもさしつかえのないことが同データから察知できる。

$f(t)$とT_qに対応したT_{cs}とが求まり、したがって式（7・7）から任意のT_qに対するXが算出できる。式（7・7）の積分を5K間隔の図式積分で行った計算結果をFig.7・4に実線で示す。低温側では実測値とよく一致しているが、高温側では計算の方が過剰な値となっている。これは高温側では煤の析出による浸炭の抑制が起こり、実測値が小さく現れたものと解釈される。一方、式（7・7）の本現象への適合性を裏付けるほかの根拠を捜してみると、まず計算と実測のT_q−X曲線にはいずれも変曲点が存在することがあげられる。つぎにT_{cs}が鉄一炭素系の共晶温度（1420K）と一致するときの焼入温度T_{qm}を求めてみると、A油で1599 K、B油で1556 Kとなり、B油の方が低い。この温度以上から焼入れするとT_{cs}が共晶温度を越え、試片表面が溶融する可能性があるが、計算結果はB油の方がA油よりも低いT_qで溶融した事実（A油では1573 Kで局部的にわずかな溶融が認められたのに対して、B油ではすでに1523 Kで約9 μm厚さの溶融層が形成された（Fig.6・2およびPhoto.6・1参照））と定性的には合致する。

7・6　計算過程で求められた諸パラメータの値の妥当性

7・6・1　寸法因子n

田村と多賀谷[(9)(10)]は試片の寸法、形状や材質に関係しない冷却母曲線、およびそれから任意の寸法、形状ならびに材質の試片の冷却曲線を作成する方法を示している。そして銀、SUJ 2、SK 6の円柱試片中心部の冷却曲線群に対するnの値として1.37を求めている。しかし表面部については銀と鋼を統一的に取り扱うことが困難なことを指摘している。その原因としては、彼らは冷却母曲線を求める式を

$$T = f\ [\alpha t / \{\rho c\ (V/S)^n\}] \qquad (7 \cdot 15)$$

で与えているが、実際の解析に当ってはαを省略し、

$$T = f\ [t / \{\rho c\ (V/S)^n\}] \qquad (7 \cdot 16)$$

で処理しているためと考えられる。すなわち、材質が異なる試片間では、それらの冷却速度が試片内の温度伝導によって律速されるような状況、例えば、試片中心部においては式（7・16）による近似でも妥当性を持つであろうが、表面部ではやはり熱伝達率αをも考慮した式（7・15）を使用すべきである。このことは放射率を

介して、αに材質の影響が顕著に現れる蒸気膜段階ではとくに留意すべきことと思われる。しかしながらαの値を知るのは容易なことではないから、本解析でもあえて式（7・16）を用いたわけである。したがって先に求めたnは熱伝達に関連した要素を含むことになる。加えて本現象の特殊性として浸炭の反応熱の影響をも包括しているはずである。それゆえ、nが負値を示したことは必ずしも本解析法の不合理性を現したものとは言えない。もちろ、寸法変化のみに基因したαの変化はそれほど大きくはないから[8][20]、同一材質の試片間ではほぼ質量効果のみを反映した正値の寸法因子が存在するはずである。それを裏付ける事実については、後の第9章と第10章で示すことにする。

7・6・2　浸炭開始温度T_{cs}

まず検討を進めるにあたっての要領を先に述べておく。試片を焼入れしてから蒸気膜が形成されるまでに油中へ流出した試片の単位表面積あたりの熱量Hについて、ごく自然な予測のもとに、同一の焼入油では焼入試片の材質に関係なく一定であると考える。その場合、式（7・12）に基づいて次に示すような等式が導かれる。

$$(T_{cs}+T_q-T_b-T_l)(T_{cs}-T_q)(\alpha/2k)$$
$$=(T_1^*+T_q^*-T_b-T_l)(T_1^*-T_q^*)(\alpha^*/2k^*) \qquad (7\cdot17)$$

ここで式（7・17）の左辺と右辺がそれぞれ鉄試片と銀試片におけるHを表すものとすると、この関係式を用いて本解析で得られた鉄試片でのT_{cs}が銀試片での蒸気膜段階開始温度T_1^*としてはどの程度の値に相当するかが算出できる。そしてその値と実測したT_1^*の値とを比較し、その一致度から本解析で得たT_{cs}の値の妥当性を吟味する。それにはαとkの値を知る必要があるが、初期急冷段階での値を知ることは困難であるから、蒸気膜段階での値で代用する。この代用によって論議の信憑性が損われることはないと考えられる。それはビオ数Bが1以下のとき（α／2k）は一定とみなしてよいことは7・4・2項で述べたが、ここでもそのことが成立すると推察されるからである。

さて具体的な計算例としてA油を取り上げると、T_b＝703K（＝T_3、Table 7・2）、T_l＝293Kであり、鉄試片についてはT_q＝1473 KのときT_{cs}＝1265 K、T＝f(t)よりk＝－93K／sおよびα＝0.607 kW／K・m^2(1273～1473

Kの平均）である。また銀試片については T_q^* ＝1073 K、Table 7・2より、k^* ＝70K/s、α^* ＝1.887kW/K・m^2 となる。これらを式（7・17）に代入すると T_1^* ＝991Kと算出される。一方、実測値は約1020 Kであり、両者の差異はそれほど大きくはない。また過去のデータ[(1)(5)(21)]では273～313 Kの水で870～970Kと測定されている。以上のことから判断して、T_{cs} の計算値は比較的妥当な線上にあると考えてよいであろう。

7・6・3　浸炭終了温度 T_{cf}

T_{cf} は蒸気膜が崩壊する温度であり、本来それは特性温度 T_2 と同義のものである。ここでは銀試片での特性温度 T_2^* に比して鉄試片での T_{cf} がかなり高く算出されたことについて検討する。田村[(19)]によると、耐熱鋼や軸受鋼の T_2 は銀よりも100～250K高い値を示す。ただしその原因は表面に生成した酸化膜にあるとしており、真空加熱である本実験での説明には適用しにくい。それとは別に試片の種類に多少関係すると指摘している[(1)]。一方、伝熱面温度と液の飽和温度との差、すなわち過熱度に対して熱流束の変化を示した沸騰曲線には、過熱度の減少に伴い極小値（極小熱流束）と極大値（バーンアウト熱流束）が現れる[(22)]。そのときの過熱度をそれぞれ極小熱流束点、バーンアウト点と呼ぶが、T_2 はそれら両者の中間に位置する[(6)]。ところで極小熱流束点は伝熱面のあらさには全く影響されないのに対して、バーンアウト点は大きく変動する[(23)]。またバーンアウト点は伝熱面の材質や清浄度にも影響される[(8)]。これらのことから推察すると、少なくとも鉄試片の T_{cf} が銀試片の T_2^* と一致しなかったのはむしろ当然の結果と思われる。

7・7　浸炭現象に及ぼす諸因子の影響

7・7・1　浸炭開始温度 T_{cs} および浸炭終了温度 T_{cf}

Fig.7・6 に T_{cf} ＝1126 Kとしたときの X と T_{cs} の関係、および T_{cs} ＝1273 Kのときの X と T_{cf} の関係を示す。計算に際し $T = f(t)$ は厚さ1.75㎜の鉄試片をA油に焼入れした場合を想定した。Xの減少に対して、初めのうちは、T_{cs} の降下はそれと同じ温度幅の T_{cf} の上昇にくらべてかなり効果的であるが、結局は $T_{cs} \leqq T_{cf}$ の条件が満たされた場合のみ浸炭が阻止される。

7・7・2　蒸気膜段階での冷却速度 k_V

Fig. 7・7はT_{cs} = 1265K、T_{cf}= 1126 Kとし、蒸気膜段階を一定速度 k_V で冷却したときのXを算出した結果である。k_Vが2倍に増加してもXは約29%減少するにすぎない。浸炭を阻止しうるのは k_V =∞、すなわち蒸気膜段階がない場合である。

以上のことから浸炭を阻止するには蒸気膜段階の消滅をはからねばならない。しかし k_V を無限大にすることは全く非現実的である。一方、T_{cf} を上昇させるには撹拌などの手段が考えられるが、他の報告[24]から推察するかぎり、それとて大した効果は望めそうにない。これらに対して T_{cs} を降下させるにはT_qを低下させるだけでよく、これは極めて容易である。ただし鋼種によって T_q のとりうる範囲は限定されてくるから、T_q の大幅な低下を必要とするときには、例えばT_qから $T_{cs} \leqq T_{cf}$ となるような温度、すなわち、臨界焼入温度 T_{qc} 以下までガス冷却し、その後油焼入れすればよいわけである。結局、この方法こそが第6章の結言(5)で示唆した方法にほかならない。

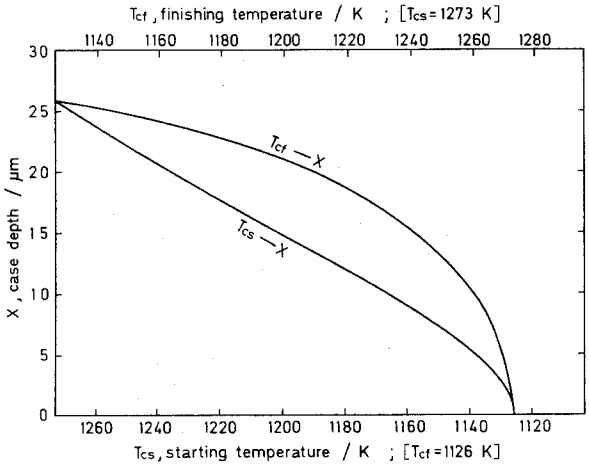


Fig. 7・6 Effects of the starting and the finishing temperature on the case depth. The calculation was made on the assumption that the cooling curve was the same in shape as that of the iron specimen 17 × 25 × 1.75 mm in size quenched in oil A.

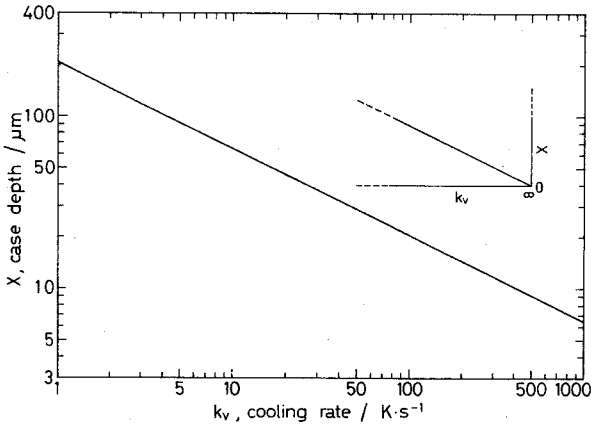


Fig. 7・7 Effects of the cooling rate at a vapor cooling stage on the case depth. The calculation was made on the assumption that an iron specimen was cooled at a constant cooling rate from 1265 to 1126 K.

7・8 結　言

鋼の真空油焼入れの冷却途上で起こる浸炭現象を表す拡散方程式を導出するとともに、純鉄の焼入実験結果と解析結果の比較を行い、その妥当性を検討した。

(1) 拡散方程式は浸炭の開始温度および終了温度を T_{cs} および T_{cf} 、試片表面部の冷却曲線を $T=f(t)$ とするとき、次式で与えられる。

$$(C-C_0)/(C_s-C_0)=1-\mathrm{erf}\left(x/2\sqrt{\int_{T_{cs}}^{T_{cf}} D(T)\frac{df^{-1}(T)}{dT}\,dT}\right)$$

ここにCは表面からの距離xの位置における炭素濃度、C_0 は基地炭素濃度、C_s は表面炭素濃度、D(T)は温度Tのみの関数として表された炭素の拡散係数である。

(2) 本方程式は浸炭深さと焼入温度の関係を定量的にかなり良く説明できる。

(3) 本方程式を用いて浸炭深さに及ぼす浸炭開始温度、浸炭終了温度および試片表面の冷却曲線の影響を個別的に明らかにするとともに浸炭の防止方法を考えるうえでの指針を与えた。

(4) 試片表面部の冷却母曲線を求めるに当たっては、熱伝達率に放射率の影響が大きく現れる蒸気膜段階では熱伝達率を組み入れた取り扱いが必要である。

記　号

C：炭素濃度、C_0 ：基地炭素濃度、C_s ：表面炭素濃度、C_x ：浸炭深さXの位置における炭素濃度（mass％）

c：試片の比熱（kJ／kg・K）

D(T)：炭素の拡散係数（cm^2/s）

k：試片の平均冷却速度、k′：焼入油の平均昇温速度（K／s）

n：寸法因子(−)

S：試片の表面積（mm^2）

T：温度、T_1 ：蒸気膜段階開始温度、T_2 ：特性温度、T_3 ：対流段階開始温度、T_b ：焼入油の沸点、T_{cf} ：浸炭終了温度、T_{cs} ：浸炭開始温度、T_l ：焼入前の油温、T_q ：焼入温度、T_{qc} ：臨界焼入温度(K)

$T=f(t)$：蒸気膜段階における試片表面の冷却曲線

t：時間(s)

V：試片の体積（mm^3）

X：浸炭深さ（cm）

α：熱伝達率（kW／m^2・K）

λ：試片の熱伝導率（W／K・m）

ρ：試片の密度（kg／m^3）

添字＊は銀試片に関することを表す。

文　献

(1) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，B－**15**（1951），538および589.

(2) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger : Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press Ltd., Oxford, (1959), p. 104 and p. 202.

(3) J. Crank : The mathematics of diffusion, Clarendon Press Ltd., Oxford, (1975), p. 104.

(4) J. V. Beck : Trans. ASME, Ser. C, **84**（1962），124.

(5) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，B-**15**（1951），535.

(6) 橘　藤男，塩冶震太郎：日本機械学会論文集，**38**（1972），1056.

(7) 例えば，T. F. Russell : Iron and Steel Inst. Special Report, No. 14 (1936), 139.

(8) W. H. McAdams : Heat Transmission, 3d ed., McGraw-Hill, New York, (1954), p. 472 and p. 386.

(9) 田村今男，多賀谷正義：日本金属学会誌，**26**（1962），651.

(10) I. Tamura and M. Tagaya : Trans. JIM, **5**（1964），67.

(11) 林　桂一著，森口繁一増補：高等函数表，第2版，岩波書店，（1967），p. 282.

(12) 塩冶震太郎：生産研究，**18**（1966），198.

(13) 日本金属学会編：金属データブック，丸善（1974），p. 16およびp. 32.

(14) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**20**（1956），357.

(15) W. B. Pearson : Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon, (1958), p. 262 and p. 631.

(16) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究，（1958），p. 28および p. 50.

(17) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl : Trans. AIME, **188** (1950), 553 .

(18) 田中良平：鉄と鋼, **53** (1967), 1586 .

(19) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究, (1958), p. 55 および p. 77.

(20) 時弘義雄, 田村今男：熱処理, **22** (1982), 2 .

(21) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **16** (1952), 107.

(22) 甲藤好郎：伝熱概論, 養賢堂, (1969), p. 296 .

(23) P. J. Berenson : Int. J. Heat Mass Transfer, **5** (1962), 985 .

(24) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **22** (1958), 631 .

第８章　油焼入冷却途上での浸炭現象を防止するための二段冷却法

言うまでもなく、真空熱処理の第一の目的は、表面の光輝性に優れ、かつ表層の変質のない鋼を得ることにある。それは加熱中の光輝状態を焼入冷却後もそのまま維持することによって初めて達成することができる。第２章と第３章では、ステンレス鋼において、優れた光輝性を得るための前処理、加熱条件および加熱方法に関する多くの知見を明らかにした。つぎに第４章では、その光輝状態を焼入冷却後まで維持しうる焼入冷却剤としては焼入油がもっと優れていることを明示した。しかしながら、それと同時に焼入油の場合は焼入温度によってはそれと全く逆行する現象があることも見出だした。すなわち、約1300K以上の高温から油焼入れすると、鋼種のいかんにかかわらず、煤の析出や焼き付きによる表面汚染を生じ、光輝性は極度に劣化してしまう（４・３・３項～４・３・５項）。不都合なことに、真空熱処理では焼入温度の高い高合金鋼、つまり上記の汚染現象が起こりやすい鋼を熱処理の対象とする場合 がほとんどであるがゆえに、問題は一層深刻となってくる。そこで第５章と第６章では、その汚染現象が焼入冷却途上での焼入油との反応による浸炭現象に基因することを究明し、浸炭の生起条件を明示した。そして焼入冷却途上での浸炭現象を表す拡散方程式を導出し、それによって浸炭現象に関与する因子間の関係を定量的に把握するとともに、浸炭を防止するうえでの明確な指針を与えた（第７章）。

本章では、第６章と第７章で得られた知見を基にして、油焼入時に起こる浸炭現象を防止するための焼入方法を考案するとともに、それをSUS 304の固溶化処理に適用し、油焼入れの場合とについて、光輝性、表層の組織、耐食性、および焼入冷却速度を比較することにより、その有効性を調べた。さらに、その焼入方法を工業用真空熱処理炉で施行することによって、その実用性を検討した。

８・２　二段冷却法の原理

６・４節に述べたように、浸炭は次の(i)～(iv)の条件がすべて満たされた場合のみに起こる。

(i)　鋼の表面が清浄加熱されること

(ii) 焼入冷却過程に蒸気膜段階が存在すること

(iii) 焼入冷却剤の熱分解ガスが浸炭性のガスであること

(iv) 鋼中の炭素量が焼入冷却途中に未飽和であること

逆に言えば、これらの条件のうちいずれか一つを除いてやれば、浸炭を阻止できることになる。しかしながら、焼入油を用いて光輝焼入れをする以上は条件(i)、(iii)を除く方法は到底望むことはできず、また条件(iv)は鋼自身の組織上の状態特性であって、人為的な操作はなすべくもない。結局、条件(ii)を消去する方法を採らざるを得ない。前章では、その方法の一つとして、まず焼入温度からガス冷却により、油焼入れしても蒸気膜段階が出現しない温度まで冷却し、その後油焼入れに切り換える方法（二段冷却法と呼ぶ）を示唆した。

さて、ガス冷却から油焼入れへの切換温度を具体的にはどのようにして選ぶかという問題であるが、それには臨界焼入温度が重要な指標となる。すでに6・3・1項で述べたように、臨界焼入温度は、ある一定の寸法、形状の試片を焼入れしたときの浸炭深さを焼入温度に対してプロットすると、焼入温度の低下とともに浸炭深さは減少していき、遂にはある温度で浸炭深さが0となるが、そのときの焼入温度として与えられる。つまり、この臨界焼入温度こそが蒸気膜段階が現れない焼入温度の上限を示していると考えられる。したがって、二段冷却における切換温度としては臨界焼入温度よりも低い温度を選べばよいわけである。ただし、臨界焼入温度は、少なくとも焼入試片の寸法、形状および焼入油の種類によって異なった値をとるから（Fig. 6・2～Fig. 6・4参照）、焼入条件に応じた値をそのつど求めておく必要がある。

8・3 実験方法

試料は市販のSUS 304で、その化学組成はTable 8・1に示すとおりである。試片の形状は20×30㎜の平板とし、厚さを0.5～4.8㎜の範囲で変えた。これらをバフ研摩（0.3 μm粒度のアルミナ剤使用）後、アセトン中で超音波洗浄を行い、

Table 8・1 Chemical composition of SUS 304 used (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.04	0.64	1.62	0.02	0.007	9.0	18.4	0.08	0.02

脱脂した。

焼入れには竪型の外熱式真空焼入 炉（Fig. 2・1参照）と工業用真空熱処理炉（Fig. 1・1参照）を用いた。それらの焼入操作についてはそれぞれ4・2節と1・3節ですでに述べた。真空度はすべて5.33 Paとした。焼入直前に炉内を大気圧にもどすための backfilling gasおよび冷却ガスには、竪型炉の場合は、公称純度が99.99％のアルゴンガスを水酸化カリウム、シリカゲル、およびスポンジチタン（1173 Kに加熱）の充塡層を順次通過させて浄化したものを用いた。工業炉の場合は公称純度99.99％の窒素ガスをそのまま使用した。焼入油は、いずれの炉においても真空熱処理用焼入油（Table 6・1のA油）で、油温は室温とした。

光輝度の測定は2・2節に述べたのと全く同じ方法で行い、基準面はバフ研摩面とした。浸炭層などの組織解析には光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線ディフラクトメータ、ヌープ硬さ計、およびクーロマチックC（電量滴定法による炭素分析装置）を用いた。耐食性は65％硝酸腐食試験法（JIS G 0573）で評価したが、その際、腐食減量を測定する前の腐食生成物の除去には塩基性過マンガン酸カリウム水溶液とクエン酸アンモン水溶液による処理法[1]を採用した。

8・4　実験結果および考察

8・4・1　SUS 304の固溶化熱処理における二段冷却法の有効性

(1) 光輝性

Photo. 8・1に浸炭層の斜め断面の組織を示す。均一な厚さの層のほかに、粒界に沿った優先的な浸炭が認められるが、ここでは均一な層の厚さを浸炭深さとした†。Fig. 8・1とFig. 8・2に浸炭深さと焼入温度および試片厚さとの関係を示す（●、▲）。それぞれの傾向は純鉄試片の場合と全く同様であり（Fig. 6・2～Fig. 6・5）、浸炭深さは焼入温度および試片厚さの増加に伴って増大し、また臨界焼入温度は試片が厚い方が低い値となっている。一方、同

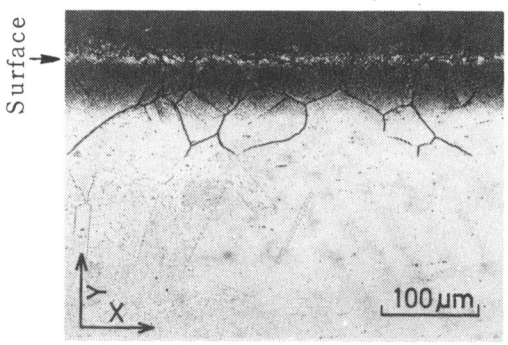


Photo. 8・1 A microstructure of an oblique section (Y/X ≒ 3) of a 20 × 30 × 4.8 mm SUS 304 plate oil-quenched from 1423 K. Holding time, 1.8 ks ; pressure, 5.33 Pa.

図には焼入後の試片をアセトン中で超音波洗浄してから光輝度を測定した結果を○と△で示した。例えばFig. 8・1におけるように、浸炭が生じない1300Kより低い温度から焼入れした試片の光輝度は非常に良好であるが、1300K以上で浸炭が起こった試片の表面は強固に焼付いた煤で覆われ（Photo. 8・2(a)）、その光輝性は著しく劣化している。

一方、Fig. 8・1とFig. 8・2で浸炭が起こった焼入条件について、その焼入温度から浸炭を生じなかった温度（1223K）まで炉冷し、そこの温度で0.9 ks均熱後[††]、油焼入れする、いわゆる二段冷却を行ったときの結果がFig. 8・1、Fig. 8・2の◑印と▲印である。その結果、浸炭の痕跡は全く認められず、光輝性も著しく回復することがわかった。ただし、1373K以上ではもともと加熱中に肌荒れを生じているため、それらの光輝度は加熱前の値（100％）までは回復していない（3・3・2項参照）。

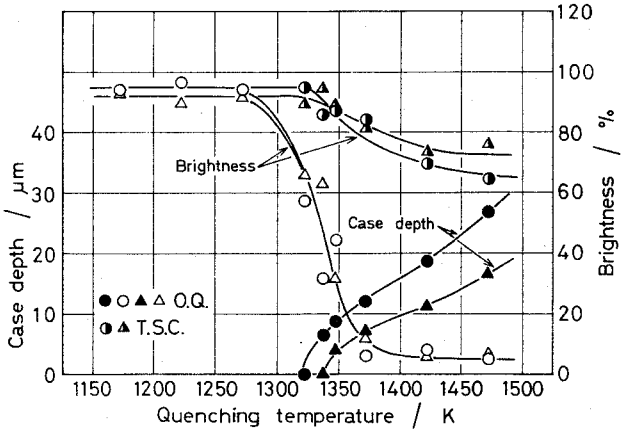


Fig. 8・1 Changes in case depth and brightness of SUS 304 plates oil-quenched (O.Q.) and two stage cooled (T.S.C.) with quenching temperature. Holding time, 1.8 ks ; pressure, 5.33 Pa. In two stage cooling a change-over from furnace-cooling to oil-quenching was made at 1223 K. ●○◑ for 20×30×4.8 mm plates ; ▲△◭ for 20×30×2.5 mm plates.

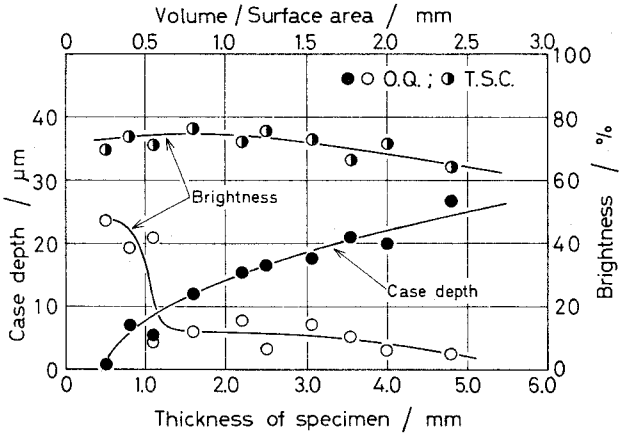


Fig. 8・2 Changes in case deph and brightness of SUS 304 plates oil-quenched (O.Q.) and two stage cooled (T.S.C.) with plate thickness. Quenching temperature, 1423 K ; holding time, 1.8 ks ; pressure, 5.33 Pa. In two stage cooling a change-over from furnace-cooling to oil-quenching was made at 1223 K.

---

† 浸炭層は組織としては現出しえない固溶部分の存在も予想されるが、焼入後873K－3 ksで鋭敏化させた試片での測定値は焼入れたままの試片での値と有意差はなかった。

ここでは、比較的肌荒れの少ない1348Kから二段冷却したときの表面状態をPhoto. 8・2 (b)に示す。粒界に少々の着色が認められる部分もあるが、全体的には加熱中の光輝状態（例えばPhoto. 3・2 (a)）がほぼ維持されている。

(2) 組織解析

Photo. 8・3 は浸炭層の走査型電子顕微鏡による観察結果の一例である。多量の析出物が認められる。この層についてX線回折分析を行ったところ、Fig. 8・3(a)に示すように、$M_{23}C_6$ 型および M_7C_3 型の炭化物に相当する回折線が検出された。これに対して、二段冷却した浸炭層のない試片はオーステナイト(γ)とフェライト(α)のみである（Fig. 8・3 (c)）。このαは加熱中にCr、Mnの蒸発によって表層のγが不安定となり、その後の焼入れでマルテンサイト（α'）に変態したものである（3・3・3項参照）。

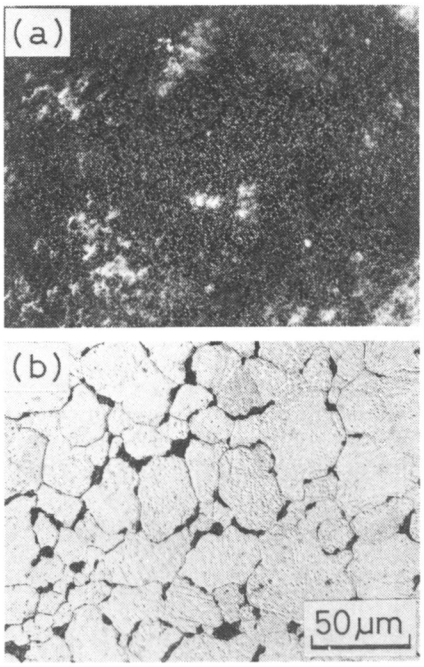


Photo. 8・2 Typical surface appearance of 20×30×4.8 mm SUS 304 plates (a) oil – quenched from 1423 K and (b) two stage cooled from 1348 K. Holding time, 1.8 ks ; pressure, 5.33 pa. In two stage cooling a change–over from furnace–cooling to oil – quenching was made at 1223 K.

つぎに浸炭層の炭素濃度をクーロマチックCにより分析を行った。この分析装置では分析に供した試料全体の平均値 C_a しか知ることができない。いま厚さtの試片の片面のみに厚さxなる浸炭層が生成したものを考え、それからFig. 8・4に示すように試料を採取したとすると、浸炭層内の平均炭素濃度$\bar{C}$は次式で与えられる。

$$\bar{C} = \{ (C_a - C_0)t + C_0 x \} / x \qquad (8・1)$$

†† 竪型の焼入炉はガス冷却の機能を有していないので炉冷で代用したが、二段冷却の原理には何ら反していない。もちろん、1223Kでの均熱中に試片内部での炭化物析出がないことはあらかじめ確認しておいた。なお、本実験の試料にSUS 304 を選んだ理由は、二段冷却における切換温度を正確に把握するには、そこの温度で均熱する必要があるが、その均熱中に組織変化がないことがもっとも大きな要因である。

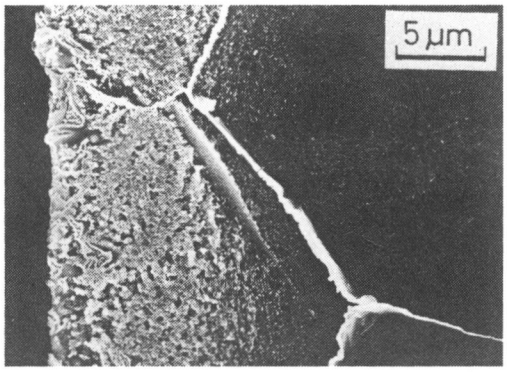


Photo. 8・3 A scanning electron micro－graph of a carburized layer in cross-section. A 20×30×2.5 mm SUS 304 plate was oil－quenched from 1423 K－1.8 ks－5.33 Pa.

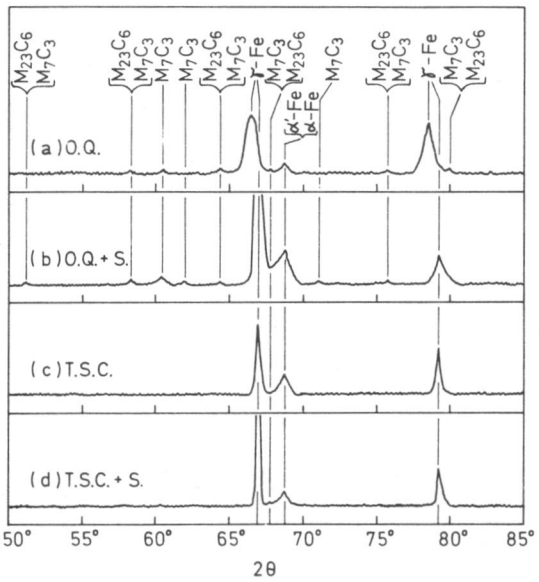


Fig. 8・3 X－ray diffraction patterns obtained from 20×30×2.5 mm SUS 304 plates oil-quenched (O.Q.) and two stage cooled (T.S.C.) by the use of CrK_{α}－ray. Quenching temperature, 1423 K ; holding time, 1.8 ks ; pressure, 5.33 Pa. In two stage cooling a change－over from furnace－cooling to oil－quenching was made at 1223 K. Sensitization (S.) was made at 923 K for 7.2 ks.

ここで C_0 は基地の炭素濃度（0.04 mass %）である。ところで分析の際に高い計数値を得るには x／t がなるべく大きい方がよい。しかしながら t を小さくすると x も小さくなる（Fig. 8・2 参照）。そこで厚さ 0.7 mm の分析用の薄板を厚さ 4.8 mm の試片に張り付けたものを焼入れすることにより x／t の増大をはかった。1423 Kからの 4 回の焼入れで得られた薄板には 14.4～15.2 μm の浸炭層が片側の面だけに生成していた。表面に析出した煤をバフ研摩で除去して行った分析の値 C_a を式（8・1）に代入して求めた $\bar{C}$ は 1.61、1.67、1.70、1.82 mass %であった。これらの値はいずれも SUS 304 の炭素固溶限をはるかに越えており、平衡状態図の上では γ、$M_{23}C_6$ および M_7C_3 の共存域内の値に相当する[(2)(3)]。

さらに、1423 Kから油焼入れした 4.8 mm厚さの試片の断面上でヌープ硬さ分布（荷重：0.245 N）を測定したところ、基地では約 H_k 200 であったのに対して浸炭層では最高 H_k 535 を示した。

以上の結果はすべて浸炭層内での炭化物の析出を支持するものである。しかしながら、5・3・5 項で述べた

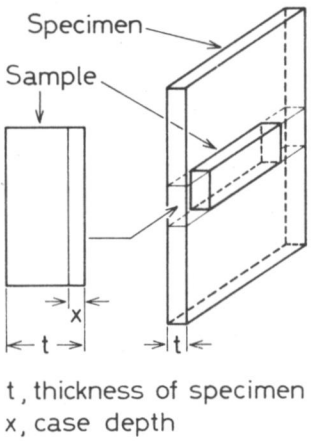


Fig. 8・4 Preparation of sample for analysis of car－bon content.

ように、SKH9の場合は浸炭による新たな炭化物析出は認められなかった。そこでは、その理由を炭化物が析出するにはあまりにも短時間の浸炭であるためと推察した。ところが短時間であるという事情は同じであるにもかかわらずSUS 304では確かに析出が起こっている。この相違を論議するには、それらの鋼での炭化物の析出速度などに関する基礎資料が不足しており、非常に困難である。ただSUS 304のγの炭素固溶限[(2)(3)]はSKH 9のM_6C型炭化物と共存するγ基地の炭素固溶限[(4)]よりもはるかに狭く、しかもSKH 9では温度低下に伴うその固溶限の変化に対応して固溶炭素量が増大するのに対して、SUS 304では逆に急速に減少することが理由の一つとしてあげられる。

(3) 耐 食 性

Fig. 8・5に4.8 ㎜厚さの試片を焼入温度を 1423 K とし、油焼入れ(○)、二段冷却（△：1223 Kまで炉冷後、油焼入れ）したもの、およびそれらの表層を約0.2 ㎜研削後、バフ研摩（●、▲）したものについて、65％硝酸の沸騰液中で腐食試験を行った結果を48時間（172.8 ks）浸漬ごとの平均腐食速度として示す。油焼入れした試片は初期での腐食速度が非常に大きい。これは浸炭層内の炭化物形成にCrが消費され、炭化物周辺の固溶のCrの量が低下しているためと推察される。もちろん、浸漬時間の延長によって浸炭層が溶失し尽くせば、腐食速度は当然低下するはずであり、得られた結果もこれを裏付けている。一方、二段冷却すると初期の耐食性は著しく改善される。しかし、それでもなお表層を研削したものよりはわずかに劣る。これは真空加熱中の蒸発による表層のCr濃度の減少が原因と考えられ（Fig. 3・15参照）、決して二段冷却法の有効性を否定するものではないことは明白である。

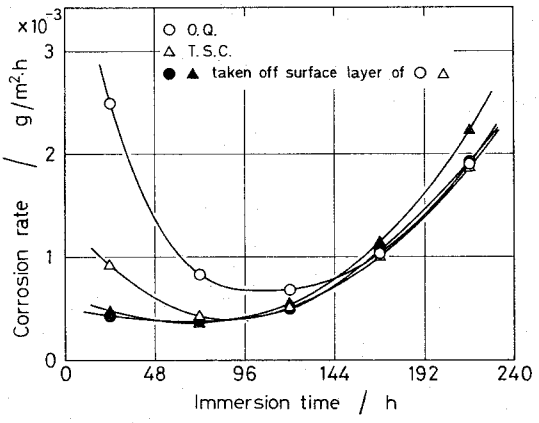


Fig. 8・5 A comparison of corrosion resistance of 20×30×4.8 mm SUS 304 plates oil-quenched (O.Q.) and two stage cooled (T.S.C.). Quenching temperature, 1423 K ; holding time, 1.8 ks ; pressure, 5.33 Pa. In two stage cooling a change-over from furnace-cooling to oil-quenching was made at 1223 K.

(4) 冷却速度

板厚が4.8㎜のSUS 304について、焼入温度を1423Kとしたときの油焼入れ、ガス冷却ならびに二段冷却における試片表面部の冷却曲線を算出し、比較してみる。

油焼入れの場合、銀試片（φ10×30㎜）での実測曲線に冷却母曲線の原理[5][6]を適用して求めた。具体的な手順についてはすでに6・3・5項で述べた。一方、ガス冷却の場合は次式に示す無限平板の非定常熱伝導に対する理論解[7]から計算した。

$$\theta = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\partial_n \cos\partial_n X}{\partial_n + \sin\partial_n \cos\partial_n} e^{-\partial_n^2 \tau} \qquad (8\cdot 2)$$

ただし、∂_n は $\partial \tan\partial = B$ のn番目の正根であり、無次元数は $\theta = (T - T_l)/(T_q - T_l)$、$X = x/l$、$\tau = \kappa t/l^2$、$B = \alpha l/\lambda = hl$ で定義される。ここにT：時間tでの試片温度、T_l：冷却ガスの温度（293 K）、T_q：焼入温度、x：板厚（2l）の中心からの距離、κ：温度伝導率（$\lambda/\rho c$）、λ：熱伝導率、ρ：密度、c：比熱、α：熱伝達率、h：熱伝達比である。計算に引用した熱的物性値[8][9]などをTable 8・2に示す。SUS 304の密度は室温での値と線膨張係数から算出した[9]。また熱伝達比については、山口ら[10]の自然冷却時の熱伝達率の測定値およびCarneyとJanulionis[11]の衝風冷却時の焼入強烈度の測定値を参考にして $h = 0.1\ cm^{-1}$ とした。∂_n は数表[12]から求め、2項近似で計算した。Fig. 8・6

Table 8・2 Values of density, specific heat, thermal conductivity, V/S, and size factor used in the calculation of the cooling curves shown in Fig. 8・6.

Specimen	Density (kg/m³)	Specific heat (kJ/kg·K)	Thermal conductivity (W/m·K)	V/S (mm)	Size factor
Silver	9.95×10^3 (1173 K)	0.285 (1173 K)	——	2.5	1
SUS 304	7.59×10^3 (1273 K)	0.649 (1123 K)	23.86	2.4	

に計算結果を示す。二段冷却の曲線は油焼入れの曲線を時間軸に沿って平行移動し、ガス冷却の曲線と任意の温度（Fig. 8・6では1323、1223、…、823 K）で接続することによって求まる†。それによると二段冷却でもなるべく早期に油焼入れに移行すれば、油焼入れに遜色のない冷却速度が得られるようである。他方、二段冷却の冷却

速度が油焼入れより多少劣るとは言っても、そのことが実用化の支障となる場合は少ないと考えられる。それは浸炭が起こるほどの高温（約1300K以上）から焼入れするのは高合金鋼に限られるが、それらは一部を除くと低合金鋼ほど大きな冷却速度を必要としないからである。

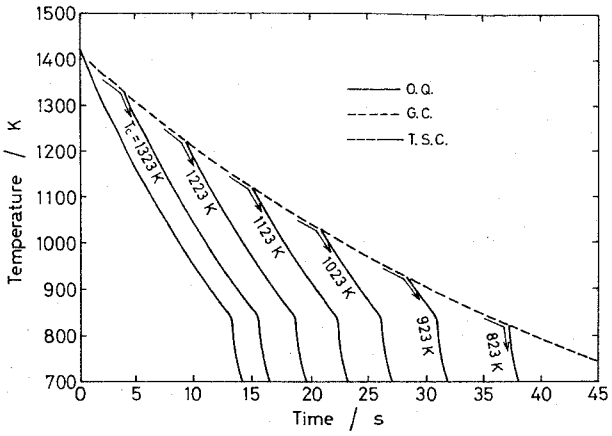


Fig. 8・6 A comparison of cooling rates in oil-qudnching (O.Q.) and two stage cooling (T.S.C.) of SUS 304 plate of 4.8 mm in thickness. The curve for oil-quenching was calculated from the master cooling curve. The curve for gas-cooling (G.C.) was calculated on the assumption that transfer ratio is 0.1 cm^{-1}.

ところで、Eig. 8・6の923K以上で油焼入れに切り換えた曲線には蒸気膜段階が存在し、あたかも浸炭の可能性があるかのような結果を示しているが、実際には1223Kで切り換えても浸炭は起こらない（Fig. 8・1、Fig. 8・2参照）。この矛盾は、Fig. 8・6の油焼入れの冷却曲線には冷却の第I段階（焼入開始から蒸気膜が形成されるまでの段階）[15]の存在および銀と鋼における特性温度（蒸気膜が崩壊する温度）[13]の相違が考慮されていないために生じたものと考えられる。

8・4・2 工業用真空焼入炉への適応性

試料は市販のSUS 304のうち、冷却中に炭化物が析出しやすいように、JIS規格の上限の炭素を有する鋼（C：0.08、Cr：18.5、Ni：8.2 mass%）をとくに選んだ。試片の寸法は37×113×12 mmで、表面を#180のエメリー紙で研摩した。焼入温度：1423K、保持時間：1.8 ks、真空度：1.33 Paとし、油焼入れ、ガス冷却、二段冷却を行った。これらの試片について光輝性、浸炭層および試片中心部での炭化物析出の有無を調べた。

Photo. 8・4に各試片の表面状態をマクロ写真によって示す。油焼入れでは試

† 油焼入れとガス冷却での試片内部の温度分布は、接続温度において互いに異なるはずであり、この接続方法は合理的とは言えないが、簡単のため近似的にこれでよいとする[13][14]。

片表面に灰黒色の煤が析出し、その光輝度は 20.4％であった。ただし、浸炭は局部的で、かつわずかしか認められず、Fig. 8・1 や Fig. 8・2 からの予想とはかなり食い違う結果を示した。これは、6・3・4 項でも述べたように、本工業用炉では試片が加熱室から別の油焼入室へ搬送される間に試片表面の温度がある程度降下するためと考えられる。これに対してガス冷却では、光輝度は 103.9 ％と良好であったが、試片の全断面で冷却速度不足に基因した炭化物の粒界析出が観察された。一方、二段冷却は炉の指示温度が 1073 K に降下するまでガス冷却し、その後ただちに油焼入れに切り換えて行った。切換温度を前項での 1223 K よりかなり低く設定したのは、熱電対の熱慣性が試片のそれよりも相当に小さいと予想されるからである[16]。このようにして得た試片の光輝度はガス冷却とほぼ同じ 103.5 ％ であった。また浸炭および試片内部の炭化物析出も完全に阻止することができた。

Oil-quenching	Gas-cooling	Two stage cooling
1423K−1.8ks−1.33Pa		1423K−1.8ks −1.33Pa→G.C. →1073K→O.Q.

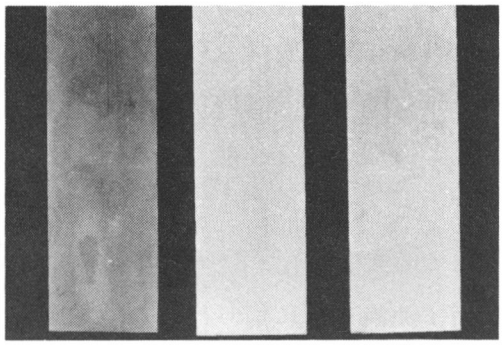


Photo. 8・4 A comparison of surface appearance of 37×113×12mm SUS 304 plates oil-quenched, gas-cooled, and two stage cooled.

本章の各結果はいずれも、真空油焼入れで起こる浸炭現象を阻止するのに、二段冷却法が実用的に極めて有望な焼入法であることを示している。もし何らかの手段で最適な切換温度が予知できれば、その実用性は飛躍的に向上すると考えられる。その予知法については第 9 章と第10章で扱うことにする。

8・5 結　言

真空油焼入冷却途上で起こる浸炭現象を阻止するための焼入方法を提案するとともに、その焼入方法を SUS 304 の固溶化処理に適用することにより、その有効性について検討を加え、以下の結論を得た。

(1) 浸炭の阻止方法として、まず焼入温度から臨界焼入温度以下の温度までガス冷却し、その後ただちに油焼入れに切り換える焼入方法（二段冷却法）を考案した。

(2) SUS 304の浸炭層内には$M_{23}C_6$型、M_7C_3型の炭化物が多量に形成され、その周辺の基地のCr濃度が減少するため耐食性は非常に低い。またその表面の光輝性は煤の析出や焼き付きによって極度に劣化する。二段冷却を行うと耐食性および光輝性は著しく改善される。

(3) 二段冷却と油焼入れの冷却速度はそれほど大差はないと考えられる。

(4) 二段冷却法を工業用焼入炉に適用した結果、その実用性は十分に高いことが確かめられた。

文　献

(1) 前川立夫，水田三千雄，石原克巳：日本金属学会誌，**25**（1961），195.

(2) H. Tůma, P. Gröbner und K. Löbl : Arch. Eisenhüttenw., **40**（1969），727.

(3) H. Tůma, M. Vycklický und K. Löbl : Arch. Eisenhüttenw., **41**（1970），983.

(4) E. Haberling, A. Rose und H. H. Weigand : Stahl u. Eisen, **93**（1973），645.

(5) 田村今男，多賀谷正義：日本金属学会誌，**26**（1962），651.

(6) I. Tamura and M. Tagaya : Trans. JIM, **5**（1964），67.

(7) 例えば，T. F. Russell : Iron and Steel Inst. Special Report, No. 14（1936），149.

(8) 日本金属学会編：金属データブック，丸善，（1974），p. 16.

(9) 長谷川正義監修：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，（1976），p. 103.

(10) 山口富夫，福永久宜，重松広次，原田和明：三菱重工技報，**6**（1969），30.

(11) D. J. Carney and A. D. Janulionis : Trans. ASM, **43**（1951），480.

(12) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger : Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, London,（1957），p. 491.

(13) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，B-**15**（1951），589；**16**（1952），107および342；**17**（1953），217.

(14) 橘　藤雄，塩冶震太郎：日本機械学会論文集，**38**（1972），1056.

(15) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，B-**15**（1951），531.

(16) 綱沢栄二，山中久彦，中村　衛：大阪府立工業奨励館報告，**55**（1971），1

第9章　浸炭現象に対する臨界焼入温度の鋼の寸法、形状への依存性

9・1　緒　　言

鋼を真空油焼入れすると浸炭現象が起こることがある（第5章）。浸炭の原因は、焼入冷却途中の蒸気膜段階で発生する焼入油の熱分解ガスとの反応によるものである（第6章）。それゆえ、蒸気膜を形成するのに十分な高温から焼入れすると浸炭が起こるが、焼入温度が低下するにしたがい蒸気膜段階は短かくなり、ついにはある焼入温度（臨界焼入温度と呼んだ（7・2節））で消滅し、それ以下の温度では浸炭を生じなくなる。第8章では、この性質を利用し、浸炭を防止するための焼入方法として、まず焼入温度から臨界焼入温度までガス冷却し、その後ただちに油焼入れに切り換える方法（二段冷却法と呼んだ）を考案するとともに、その有効性を明らかにした。しかしながら臨界焼入温度は焼入油の種類や焼入試片の寸法、形状に応じていろいろ異なった値を示す（6・3・1項）。したがって、二段冷却法の実用化をはかるためには、任意の焼入条件における臨界焼入温度の値を予知する方法を確立することが是非とも必要となってくる。

ところで第7章では、焼入冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式などを導出するとともに、その方程式によって浸炭現象の焼入温度依存性が良好な定量精度をもって説明できることを確かめておいた。本章では、この解析法に寸法因子[(1)(2)]の原理を組み入れることにより、浸炭現象の試片寸法、形状への依存性を表す方法を示した。そして純鉄の焼入れにおける実験結果（Fig. 6・5）と解析結果の比較を行い、その妥当性を立証した。そのうえで、任意の焼入条件における臨界焼入温度を算出する方法を提示した。

9・2　基　礎　式

焼入冷却途上での浸炭現象を解析するために第7章で導いた諸方程式は以下に示す式（9・1）～（9・3）に集約できる。

まず拡散方程式は、鋼中の炭素拡散を律速段階として、

$$(C-C_0)/(C_s-C_0)=1-\mathrm{erf}\left(x/2\sqrt{\int_{T_{cs}}^{T_{cf}} D(T)\frac{df^{-1}(T)}{dT}dT}\right) \quad (9\cdot1)$$

で与えられる。ここでCは表面からの距離xにおける炭素濃度、C_0は基地炭素濃度、C_sは表面炭素濃度、T_{cs}とT_{cf}は浸炭開始温度と浸炭終了温度、D(T)は温度Tのみの関数としての炭素の拡散係数、$t=f^{-1}(T)$は蒸気膜段階の冷却曲線$T=f(t)$の逆関数、tは時間である。本章で用いた記号の意味は最後に一括して掲げた。

つぎに$T=f(t)$は、解析に必要な温度域で銀試片[3]に対し、ニュートンの冷却則を仮定して算出した冷却線群のうち、銀試片で実測した1073Kから特性温度までの冷却時間と同一温度区間での冷却時間が一致する曲線を$T=f^*(t)$とするとき、次式で得られる。

$$T=f(t)=f^*\left[\left\{\rho^*\ c^*\ (V^*S/VS^*)^n/\rho c\right\}\right] \qquad (9\cdot 2)$$

ただし、上付き添字*を付した記号は銀試片、付さない記号は焼入試片（本章では純鉄試片）に関することを示し、ρは密度、cは比熱、VとSは試片の体積と表面積、nは寸法因子である。

さらに、油温T_lの焼入油に試片を焼入温度T_qから投入したときに、初期急冷冷段階（試片に接した焼入油が沸点に達するまでの段階で、冷却の第I段階とも呼ぶ[4]）で試片の単位表面積を通して油中へ流出する熱量Hは、この段階での試片表面の冷却曲線を$T=kt+T_q$で直線近似するとき、次式で表される。

$$H=(T_{cs}+T_q-T_b-T_l)\ (T_{cs}-T_q)\ (\alpha/2k) \qquad (9\cdot 3)$$

ここでT_bは焼入油の沸点、αは平均熱伝達率である。なお式（9・1）～（9・3）を用いて解析を行うのに必要な諸量の値ならびにそれらの求め方は7・4節および7・5節に述べたとおりである。

さて、以下では浸炭現象の試片寸法、形状への依存性を解析するための式を導くことにする。いま寸法、形状の異なる二つの試片i、jを考え、それぞれに関する諸量を添字i、jで区別すると、式（9・3）よりH_iとH_jは

$$H_i=(T_{cs_i}+T_{q_i}-T_b-T_l)\ (T_{cs_i}-T_{q_i})\ (\alpha_i/2k_i) \qquad (9\cdot 4)$$

$$H_j=(T_{cs_j}+T_{q_j}-T_b-T_l)\ (T_{cs_j}-T_{q_j})\ (\alpha_j/2k_j) \qquad (9\cdot 5)$$

と表せる。ここではαはV/Sにそれほど影響されない[5]ことから、$\alpha_i=\alpha_j$とおける。一方、式（9・2）では試片の寸法、形状と材質の変化を同時に考慮した寸法

因子nを考えたが、新たに試片寸法、形状のみ、すなわちV／Sのみの変化に対応した寸法因子n′を考えると、次の関係式が成立する。

$$k_j = k_i \ \{ (V_i / S_i) / (V_j / S_j) \}^{n'} \qquad (9 \cdot 6)$$

さらに、Hの大部分は蒸気膜形成に消費された試片単位表面積あたりの熱量を表すはずであるから$H_i = H_j$と考えてよく、したがって式（9・4）～（9・6）から次の等式が得られる。

$$(T_{cs_i} + T_{q_i} - T_b - T_l)(T_{cs_i} - T_{q_i})(V_i / S_i)^{n'}$$
$$= (T_{cs_j} + T_{q_j} - T_b - T_l)(T_{cs_j} - T_{q_j})(V_j / S_j)^{n'} \qquad (9 \cdot 7)$$

一方、臨界焼入温度T_{qc}から焼入れしたときの浸炭の開始温度T_{cs}は終了温度T_{cf}と一致するが（7・2節）、そのT_{cf}は蒸気膜が崩壊する温度、すなわち特性温度と本来同一のものである。したがって、特性温度がV／Sには関係しない焼入油に固有な値であること[(6)]を考慮すると、式（9・7）はとくにT_{qc}に関する式として、次のように書き換えることができる。

$$(T_{cf} + T_{qc_i} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc_i})(V_i / S_i)^{n'}$$
$$= (T_{cf} + T_{qc_j} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc_j})(V_j / S_j)^{n'} \qquad (9 \cdot 8)$$

9・3　解析方法および解析結果と実験結果の比較

9・3・1　浸炭深さXと試片の（体積／表面積）V／Sの関係

ここでは第6章に示した純鉄の焼入実験の結果（Fig. 6・3～Fig. 6・5）について解析を行うことにするが、解析の手順を述べるに当たっては、その焼入実験に用いたA油とB油（Table 6・1およびTable 7・2 参照）のうちのA油を例として取り上げる。したがって、式（9・7）あるいは式（9・8）においてT_b=703K、焼入油は室温で用いたのでT_l=293Kとなる。一方、試片として17×25×1.75㎜（V_i/S_i= 0.875㎜）の試片を考えると、T_q－X曲線（Fig. 7・4 参照）より実験値としてT_{qc_i} = 1368K、T_q－X曲線に対する解析値としてT_{cf_i} = 1126K、n＝－0.080（Fig. 7・5参照）、さらに式（7・14）よりT_{q_i}= 1473KのときのT_{cs_i} = 1265Kが与えられる。とくにT_{cf}は、前節でも指摘したように、特性温度と同一の

ものであるから、V／S とT_qのどちらにも関係しない焼入油の固有値と考えてよく、したがって式（9・8）では$T_{cf}=T_{cf_i}$とおける。

以上のデータが整ったところで、まず式（9・8）の寸法因子 n′を求めてみる。それには試片 j としてϕ 7 × 25 ㎜（V_j／S_j = 1.75 ㎜）の試片を考えると T_{qc_j} = 1316K である（Fig. 6・3 参照）。これらのデータを式（9・8）に投入すると n′ = 0.400 となる。同様にしてϕ 10 × 30 ㎜（V_j／S_j = 2.5 ㎜、T_{qc_j} = 1308K（Fig. 6・4 参照））の場合は n′ = 0.310、また Fig. 6・5 より V_j／S_j = 0.25 ㎜、T_{qc_j} = 1473K であるから、n′ = 0.342 が求められる。ところで、7・6・1 項で述べたように、n′は前述の n とは違って V／S や T_q には関係しない定数となるべきものである。それゆえ、以下の解析では n′ として上記三つの平均値 0.351 を用いることにする。全く同様にして B 油では n′ = 0.244 となる。

さて具体的な解析例として、まず Fig. 6・5 の結果、すなわち T_q = 1473K（= $T_{q_i}=T_{q_j}$）としたときの浸炭深さ X と試片の（体積／表面積）V／S の関係について示すことにする。それには前述したすべてのデータを式（9・7）に投入することにより、式（9・7）は T_{cs_j} とV_j/S_jの関係を表す式となり、任意の V_j/S_j に対応した T_{cs_j} が定まる。一方、式（9・2）より$T=f_i(t)$がわかるから、n′が蒸気膜段階にも適用できるとすれば、次式から$T=f_j(t)$ が決定される。

$$T=f_j(t)=f_i\times\{(V_i S_j/V_j S_i)^{n'} t\} \qquad (9・9)$$

したがって式（9・1）より X と V／S の関係が算出できる。Fig. 9・1 に A 油と B 油についての計算結果を実験結

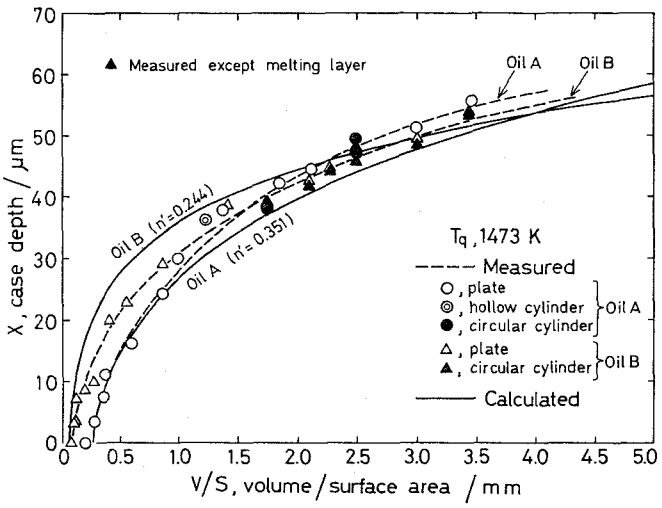


Fig. 9・1 Comparison of theoretical case depth and measured case depth. Iron specimens of various sizes and shapes were quenched from 1473 K in oil A and oil B.

果と比較して示す。全体的に見て、両者はかなり良く一致している。また実験値において、V／Sの増大に伴いA油とB油でのXの大小関係が逆転しているが、そのことは計算結果にも現れている。一方、Fig. 9・2とFig. 9・3はそれぞれφ7×25㎜とφ10×30㎜の純鉄試片を焼入れしたときのXとT_qの関係について比較を行ったものである。計算値と実測値は非常に良く一致している。

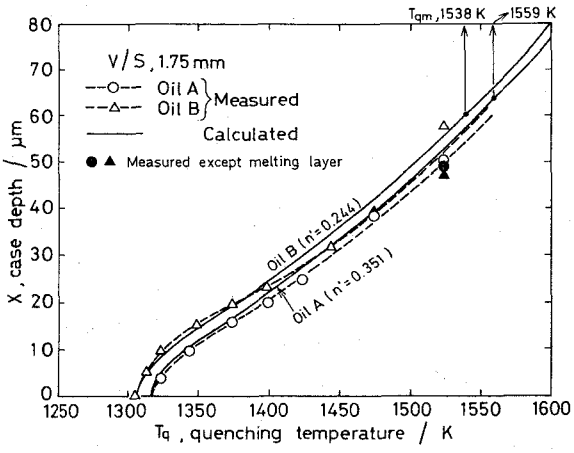


Fig. 9・2 Comparison of theoretical case depth and measured case depth. The iron specimens, φ7×25 mm, were quenched from various temperatures in oil A and oil B.

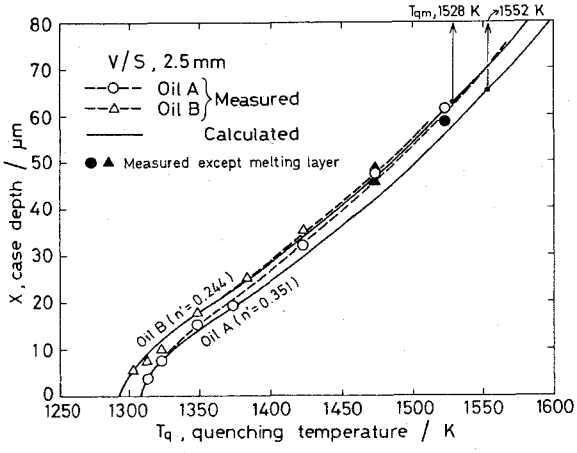


Fig. 9・3 Comparison of theoretical case depth and measured case depth. The iron specimens, φ10×30 mm, were quenched from various temperatures in oil A and oil B.

9・3・2 臨界焼入温度T_{qc}と試片の（体積／表面積）V／Sの関係

第7章と本章の前項までに述べてきた一連の解析方法により、焼入冷却途上の浸炭現象をかなり正確に把握できることが確認できた。ここでは、その解析法を基にして、任意のV／Sを持つ試片に対するT_{qc}を求める方法を示す。すなわち、式（9・8）において17×25×1.75㎜の試片を試片iとし、前項に示した各データを投入すると、それはT_{qc_j}とV_j/S_jの関係を与える式となる。この式を用いて計算を行った結果がFig. 9・4である。さて、このような図を実際に使用する焼入油に対して求めておけば、焼入冷却途上の浸炭を容易に阻止できる。例えば、焼入温度が図中の1のようにT_{qc}－V／S曲線より上側にあるときには、そこから焼入れしたのでは浸炭が起こってしまう。その場合は、まず曲線の下側の温度（例えば、

図中の1′）までガス冷却し、そこで油焼入れに切り換える方法、すなわち二段冷却法を利用すればよいわけである。逆に焼入温度が曲線の下側にあるときには、そのまま油焼入れしても浸炭は起こらない。

ところで、ここになお大きな問題が一つ残されている。それはFig. 9・4は純鉄に対して導かれたものであるが、このような図を実際に焼入れされる鋼に対して求めるのは著しく困難であるということである。なぜなら、実際の鋼では解析に必要な諸物性値がほとんど不明であること、またある程度の炭素を含有した鋼では浸炭の有無を識別しにくく、式（9・8）における T_{qc_i} および n′ の決定に正確を期しがたいこと、などの理由からである。ただ、これまでに実測したS15C（Fig. 6・9参照）とSUS 304（Fig. 8・1、Fig. 8・2参照）のA油での T_{qc} をFig. 9・4にプロットしてみると、それらは計算曲線上に非常に良く戴っている。したがって、純鉄に関して求められた T_{qc} − V/S 線図であるとしても、それは他の鋼種に対してもかなりの適用性を持っているものと考えられる。

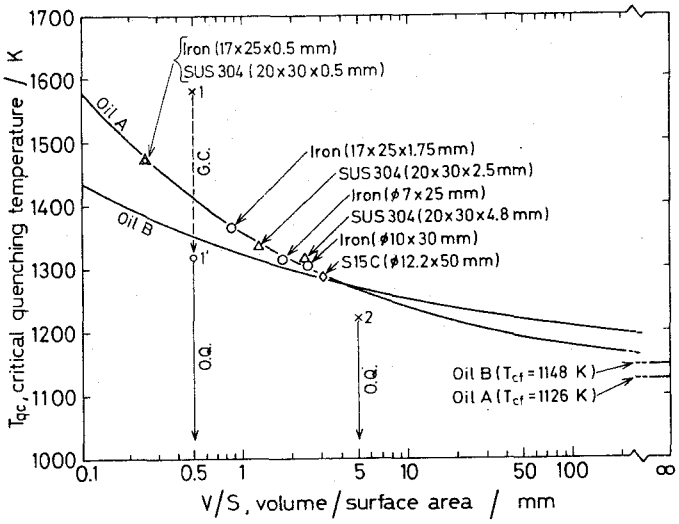


Fig. 9・4 Dependence of the critical quenching temperature on size and shape of specimen for iron.

9・4 考　察

9・4・1 寸法因子 n′ の値の妥当性

他の諸値についてはすでに7・6節で検討を加えたとおりであるが、その際、銀試片（φ10×30㎜）の冷却曲線を鉄試片（17×25×1.75㎜）の曲線に変換するための寸法因子 n が負値を示したことに対して考察するとともに、同材質の試片間での寸法因子 n′ は正値となるはずのことを指摘した（7・6・1項）。本章で得られた n′ はA油で0.351、B油で0.244であり、正値ということではその予測と一致している。しかし、その大きさについて言えば、多賀谷と田村[(6)]が銀について求め

た値 1.14 よりはかなり小さい。ただ彼らの場合でも、 SUJ 2 と SK 6 の円柱試片表面部の冷却曲線は直径が変化しても実験誤差内でほとんど一定の曲線を示すこと[1]、すなわち n′ が 0 に近いことを示している。一方、Wever と Rose[7] は直径の異なるクロム鋼（34Cr4）を水焼入れしたときの 1073 ～ 773K の冷却時間を直径上の種々な位置で測定しているが、それらの外挿で求めた表面での冷却時間から n′ を算出すると約 0.17 となる†。したがって、本章の n′ 値は純鉄に対して求められたものであり、その熱的性質がどちらかと言えば鋼に近いことを考慮すると、比較的妥当な値であると考えられる。

9・4・2　臨界焼入温度の試片寸法、形状への依存性

Fig. 9・4 のA油とB油における T_{qc}－V／S 曲線を比較してみると、興味ある事実が存在する。それは、V／S が小さいときの T_{qc} はA油の方が高いのに対して、V／S が大きくなると逆にB油の方が高くなっているということである。この事情はB油の曲線を算出するのに用いた n′ 値（0.244）をA油での値（0.351）と置き換えて計算しても同じである。すなわち n′ 値の相違に基因するものではない。ここでは、その理由について検討を加えることにする。

いま同一の V／S を有する試片を焼入温度 T_q から焼入れしたときの初期急冷段階における試片表面の温度降下 ΔT_{T_q} †† （$= T_q - T_{cs}$）を考えると、その値はB油よりもA油の方が大きい。ただし両者の差は、 V／S が小さいときにはかなり大きいが、 V／S が増大するとともに少なくなってくる。例えば、式（7・14）と式（9・7）より ΔT_{1473} を計算すると、V／S が 0.875 mm のときはA油で 208K、 B油で 149K であるのに対して、V／S が10 mm になるとA油で 83K、B油で 79 K となり、最終的には V／S が∞となるといずれも 0 K となる。このような傾向は $\Delta T_{T_{qc}}$ についても全く同様である。一方、浸炭終了温度 T_{cf} が V／S に関係しない焼入油の固

---

† 実際には 0 ～ 0.5 の範囲内であれば、そこからの値を任意に選んで表面部の冷却時間を逆算しても、外挿曲線の形状は極端には不自然なものとはならない。

†† 初期急冷段階での温度降下 ΔT は、式（7・14）からも確かめられるように、同じ焼入油に同じ V／S の試片を焼入れした場合でも T_q に応じて変動する。それゆえ、T_q を添字として付すことによりその内容を特定する。

有値であることは前述したとおりである。したがって、$T_{qc} = \Delta T_{T_{qc}} + T_{cf}$ （Fig. 7・1参照）であることを考慮すると、V／S が小さいときには $\Delta T_{T_{qc}}$ が大きいA油，V／Sが大きいときには T_{cf} の高いB油の方が高い T_{qc} を示したものと解釈できる。それゆえ、浸炭を防止する立場からは、小寸法の焼入材に対しては初期急冷段階での温度降下が大きい焼入油、大寸法の焼入材では浸炭終了温度、すなわち特性温度が高い焼入油を使用するのが有利であると言える。また以上の論議より、臨界焼入温度が試片寸法、形状への依存性を示すのは、初期急冷段階での温度降下が試片寸法、形状によって変動するためであると結論できる。

なおここにもう一つの興味深い事実がある。それは、V／S に対して深炭深さXを示したFig. 9・1と T_{qc} を示したFig. 9・4 において、少なくとも計算で求めたA油とB油に関するそれらの値の大小関係が逆転するときの V／S が、いずれの場合もほぼ同じ値（約4㎜）となっていることである。このことが他の多くの焼入油に対しても成り立つとすれば、極めて都合のよい結果が導かれる。すなわち、ある V／S を持つ焼入材に対する T_{qc} が不明な二つの焼入油があるとき、その焼入材に対していずれの焼入油が高い T_{qc} を有するかを知りたい場合には、単に一回ずつの焼入れを行い。そのときのXが大なる焼入油の方が T_{qc} が高いと判定できることになる。これについては次章でさらに詳細に取り扱うことにする。

9・4・3　他種鋼の臨界焼入温度の推定に対する適用性

前述したように、$T_{qc} = \Delta T_{T_{qc}} + T_{cf}$ の関係が成立する。したがって、$\Delta T_{T_{qc}}$ と T_{cf} のいずれもが試片の材質に関係なくそれぞれ同じ値をとるならば、純鉄に対して示した T_{qc} の推定方法がそのまま適用できる。まず $\Delta T_{T_{qc}}$ について、これは蒸気膜形成に必要な熱量Hを供給するために起こる温度降下を表している。このHは同一の焼入油では試片の材質に関係なく一定であると考えられるから（7・6・2項）、初期急冷段階のように熱流束が大きい段階では、$\Delta T_{T_{qc}}$ の大きさは試片の比熱、密度、熱伝導率によって左右されることになる。ところが、高温でのそれらの値は、鋼に関するかぎり、純鉄の場合とそれほど大きな差はない[(8)(9)]。それゆえ、$\Delta T_{T_{qc}}$ は鋼種には関係なく同程度の値を示すものと考えられる。一方、T_{cf} は特性温度と同一のものであるが、特性温度は焼入油と試片との親潤性に関係するとされている[(10)]。したがって、焼入油との親潤性が純鉄と同程度の鋼では純鉄における T_{qc} と大差

はないと推察される。さらに、岡田ら[11]は焼入冷却剤の冷却能を評価するための新しい尺度としてV値なるものを提案しているが、そのV値を特性温度が鋼種によって変化しないとして算出しているにもかかわらず、種々の鋼における焼入硬さと焼入油のV値との間に良好な相関性があることを示している。本章で示したT_{qc}の算出法は原理的には各種の鋼に対しても適用できるわけであるが、9・3・2項にも述べたような理由から種々の制約を受け、実際には純鉄の場合にもっとも精度が高いと考えられる。しかしながら、上述の考察やSUS 304およびS15CのT_{qc}が純鉄のT_{qc}とほとんど一致する事実（Fig. 9・4参照）などから判断するかぎり、純鉄で求めたT_{qc}を各種の焼入鋼に対して用いても実用上それほど大きな支障はないものと考えられる。

9・5 結　言

二段冷却法を実施するに当たってガス冷却から油焼入れへの切換温度として最適な指標となる臨界焼入温度を任意の焼入条件において算出する方法を導くとともに、その妥当性を検討し、以下の結論を得た。

(1) 臨界焼入温度T_{qc}の試片寸法、形状への依存性は、試片の体積と表面積をそれぞれVとSとするとき、次式で示される。

$$(T_{cf}+T_{qc_i}-T_b-T_l)(T_{cf}-T_{qc_i})(V_i/S_i)^{n'}$$
$$=(T_{cf}+T_{qc_j}-T_b-T_l)(T_{cf}-T_{qc_j})(V_j/S_j)^{n'}$$

ここでT_{cf}は浸炭終了温度、T_bは焼入油の沸点、T_lは油温、n′は寸法因子であり、添字i、jはその記号が試片i、jに関することを表す。ある試片iのT_{qc_i}がわかると、この式から他の任意の試片jのT_{qc_j}が容易に算出できる。

(2) 上式を用いて純鉄試片に対し求めた臨界焼入温度はS15CやSUS 304での実測値と非常に良く一致し、実際の焼入鋼での臨界焼入温度として純鉄での値を採用しても大きな支障はないと考えられた。

(3) 臨界焼入温度が試片寸法、形状への依存性を示す理由は、蒸気膜形成に要する熱量が試片寸法、形状に関係なく一定であるとすることによって合理的に説明できる。

(4) 浸炭を防止するには、試片が小寸法の場合は初期急冷段階での温度降下が

大きい焼入油、大寸法の場合は特性温度が高い焼入油を使用する方が有利である。

(5) 冷却途上の浸炭現象を表す拡散方程式（第7章、式（7・7））に冷却母曲線の原理を導入することにより、浸炭深さと試片寸法、形状の関係が良好な定量精度で把握できる。

記　号

C：炭素濃度、C_0：基地炭素濃度、C_s：表面炭素濃度（mass%）

c：試片の比熱（kJ／kg・K）

D(T)：炭素の拡散係数（cm^2／s）

k：試片の平均冷却速度（K／s）

n、n′：寸法因子(−)

S：試片の表面積（mm^2）

T：温度、T_b：焼入油の沸点、T_{cf}：浸炭終了温度、T_{cs}：浸炭開始温度、T_l：油温、T_q：焼入温度、T_{qc}：臨界焼入温度(K)

ΔT：初期急冷段階での温度降下〔$\Delta T_{T_q} = T_q - T_{cs}$、$\Delta T_{T_{qc}} = T_{qc} - T_{cs}$〕(K)

$T = f(t)$：蒸気膜段階での試片表面の冷却曲線

t：時間(s)

V：試片の体積（mm^3）

X：浸炭深さ（cm）

α：熱伝達率（kW／m^2・K）

ρ：試片の密度（kg／m^3）

上付添字＊は銀試片、下付添字 i と j は寸法、形状が互いに異なる試片 i と試片 j に関することを表す。

文　献

(1) 田村今男，多賀谷正義：日本金属学会誌，**26**（1962），651．

(2) I. Tamura and M. Tagaya : Trans. JIM, **5**（1964），67．

(3) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**B−15**（1951），535．

(4) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**B−15**（1951），538および589．

(5) 時弘義雄，田村今男：熱処理，**22**（1982），2．

(6) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**20**（1956），124．
(7) F. Wever und A. Rose：Stahl u. Eisen, **74**（1954），749．
(8) 日本鉄鋼協会，日本金属学会編：鉄鋼材料便覧，丸善，（1976），p. 55．
(9) 長谷川正義監修：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，（1976），p. 103．
(10) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究，（1958），p. 34．
(11) 岡田敏雄，福原和人，清水信善，福田省夫，田村今男：熱処理，**22**（1982），85．

第10章　油焼入冷却途上での浸炭現象に対する臨界焼入温度の簡易推定法

10・1　緒　　言

臨界焼入温度は、二段冷却法におけるガス冷却から油焼入れへの切換温度として理想的な指標となるものである（8・2節）。ところが、この臨界焼入温度は焼入油の種類や焼入試片の寸法、形状によって異なった値を示す（6・3・1項）。前章では、任意の寸法、形状の試片における臨界焼入温度の算出方法を示すとともに純鉄についての計算結果と実験結果を比較することにより、その妥当性を明らかにした。この方法は原理的には種々の鋼に対しても適用性を有する方法ではあるが、その計算に用いる各パラメータを決定するための一連の解析に必要なそれらの鋼の諸物性値に関するデータが整っていないという事情から、大きな制約を受ける。ただし、幸いなことには、少なくともS15CとSUS304の臨界焼入温度は純鉄の場合とほとんど一致し（9・3・2項）、またそのことは他の鋼種においても同様であると考察された（9・4・3項）。したがって、使用する焼入油に対して、純鉄についての臨界焼入温度と試片寸法、形状の関係を求めて、それを実際の焼入鋼に対して用いても実用上大きな支障はないと考えられる。むしろ実用上の支障という点ではもう一つの問題の方がより深刻である。それは、上述の方法では多くの焼入実験とそれに対する一連の複雑な解析とを実施せねばならず、非常に手間がかかるということである。

そこで本章では、このような欠点を補完するために、代表的な性状を持つ焼入油について純鉄の焼入実験とその解析を行い、得られた結果に対して回帰分析を適用することによって、臨界焼入温度をはじめとする浸炭現象に関する諸特性の定式化を試みた。そのうえで、臨界焼入温度の簡易な推定方法を提示するとともに、その妥当性を検討した。

10・2　実験方法

試料は純鉄であり、その化学組成、試片の寸法、形状ならびに焼入方法などはすべて6・2節で述べたのと同様である。Table 10・1とTable 10・2にそれぞれ用いた焼入油の物性値と銀試片（ϕ10×30㎜、JIS K 2242）[1] で測定した冷却特性

Table 10・1 Properties of oils used.

Quenching oil*		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Specific gravity at 288 k		0.8817	0.8822	0.8732	0.8593	0.8782	0.8752	0.8922	0.8775	0.8586	0.8636	0.8935
Flash point (K)		493	457	453	463	455	521	535	449	451	471	569
Fire point (K)		523	473	475	489	477	565	581	459	471	501	607
Viscosity ($\times 10^{-6}$ m^2/s)	313 K	46.62	20.96	18.60	20.85	21.35	92.31	287.64	20.30	18.44	25.63	398.40
	373 K	7.05	4.14	3.95	3.65	3.33	11.02	24.54	4.42	3.90	4.89	28.11
Viscosity index		108.2	95.9	110.1	15.3	113.3	103.9	136.2	134.2	106.2	116.5	97.0
Acid value (KOH mg/g)		0.00	0.427	0.365	0.00	0.00	0.00	0.00	1.174	0.00	0.00	0.00

*A～C are vacuum quenching oils; D～G are mineral oils; H～K are ordinary quenching oils.

Table 10·2 Characteristics of oils(T_l, 293 K) measured using a silver specimen (ϕ 10×30 mm).

Quenching oil	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
T_2, characteristic temp. (K)	833	867	855	756	759	850	936	863	842	774	929
Δt_f, duration of vapor film (s)	3.79	2.68	2.69	5.57	5.36	3.43	2.16	2.82	3.31	5.07	1.83
k_{Ag}, mean cooling rate* (K/s)	63.3	76.9	69.9	56.9	58.6	65.0	63.4	74.5	69.8	59.0	78.7
α_f, heat transfer coefficient* ($kW/m^2 \cdot K$)	1.887	1.761	1.549	1.979	1.791	2.640	1.791	1.481	1.791	1.648	2.874
T_b, starting temp. of convection stage** (K)	703	656	646	673	658	756	760	595	676	645	780
H−Value (cm^{-1})	0.103	0.158	0.148	0.104	0.107	0.087	0.098	0.175	0.132	0.119	0.082
Cooling time from 1073 K to 673 K (s)	4.65	3.13	3.29	5.93	5.66	6.17	4.52	3.01	3.97	5.41	5.65

*at the vapor film stage; ** used as the boiling point.

値とを示す。A～Cは真空熱処理用焼入油、D～Gは鉱油、H～Kは普通の焼入油である。ただし、A油とB油は第6章で用いた焼入油と同一のものである。これらの焼入油はTable 10·1とTable 10·2に掲げた諸性質を判断の基準として、それらの値ができるだけ広範囲にわたるように選択した。油温は室温とした。これらの焼入油に純鉄試片（以下、鉄試片と呼ぶ）を焼入れした後、断面を研摩および腐食することによって浸炭層を現出し、微測計により浸炭深さを測定した。臨界焼入温度

T_{qc} は、焼入温度T_qに対して浸炭深さXをプロットしたときに、Xが0となるT_qで与えられる。その結果をTable 10·3に一括した。同表には17×25× 1.75㎜の試片

Table 10·3 Experimental and analytical results*.

Quenching oil		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
T_{qc}, critical quenching temp. (K)	17×25× 1.75㎜ (V/S, 0.875㎜)	1368	1328	1279	1305	1339	1295	1278	1298	1315	1319	1303
	φ7 ×25㎜ (V/S, 1.75㎜)	1316	1305	1261	1279	1305	1268	1260	1267	1285	1280	1271
	φ10×30㎜ (V/S, 2.5 ㎜)	1308	1293	1250	1271	1290	1261	1251	1255	1270	1268	1263
T_q=1473K	X, case depth (μm)	24.5	29.2	32.6	25.4	24.1	30.9	34.1	29.2	26.8	25.6	30.0
	T_{cs}, starting temp. (K)	1265	1324	1382	1302	1257	1343	1397	1329	1334	1287	1362
T_{cf}, finishing temp. (K)		1126	1148	1163	1088	1077	1128	1180	1118	1143	1088	1163
n, size factor		-0.080	-0.107	0.674	0.205	-0.050	0.085	0.755	0.378	0.300	0.215	0.312
n', size factor		0.351	0.244	0.277	0.195	0.232	0.262	0.319	0.295	0.312	0.289	0.378

* X, T_{cs}, and T_{cf} are the data for a 17×25× 1.75㎜ iron sheet.

について、T_q= 1473 Kのときの X も示した。

一方、解析値としては、上記の実験で求めたX−T_q曲線に第7章と第9章に述べた解析を適用することにより、浸炭開始温度T_{cs}、浸炭終了温度T_{cf}、寸法因子nおよびn′が得られる。ただし、nはV/S、T_{cs}はV/SとT_qに応じて異なった値をとる（7・6・1項、7・6・2項および9・3・1項）。ここでは17×25× 1.75㎜の試片について、とくにT_{cs}はT_q= 1473 Kのときの値をTable 10・3に示した。これに対して、n′とT_{cf}はV/SとT_qのどちらにも関係しない焼入油に固有な値と考えてよい（7・2節および9・3・1項）。なお本章で用いた記号はすべて第7章と第9章の場合と同じであり、その意味についてはすでにそれらの末章に掲げておいた。

10・3　実験結果および考察

10・3・1　浸炭現象に関する諸特性の定式化

ここではTable 10·2とTable 10·3に示した実験ならびに解析の結果を回帰分析することにより、T_{cf}、T_{cs}、およびT_{qc}に対する回帰式を導くことにする。なおそれらの特性値とTable 10·1に示した焼入油の諸物性値との間には有意な関係

を見出だすことができなかった。

(1) 浸炭終了温度 T_{cf}

浸炭は蒸気膜段階のみで行われたものであり、したがって T_{cf} は蒸気膜の崩壊する温度、すなわち特性温度と同じことを表している（Fig.7・1 参照）。それゆえ、T_{cf} と銀試片での特性温度 T_2 との間には何らかの対応のあることが当然予想される。そこで、T_{cf} と T_2 の関係を検討したところ、Fig 10・1 に示すように、T_{cf} は T_2 の増加とともに直線的に増加する傾向があることがわかった。予測模型として T_2 をパラメータとする一次式を設定し、回帰分析を行った結果、次の推定式が得られた。

$$\hat{T}_{cf} = 685.7 + 0.525\,T_2 \qquad (10 \cdot 1)$$

（F 値： 85.2、s：10.6、R^2： 90.5%）

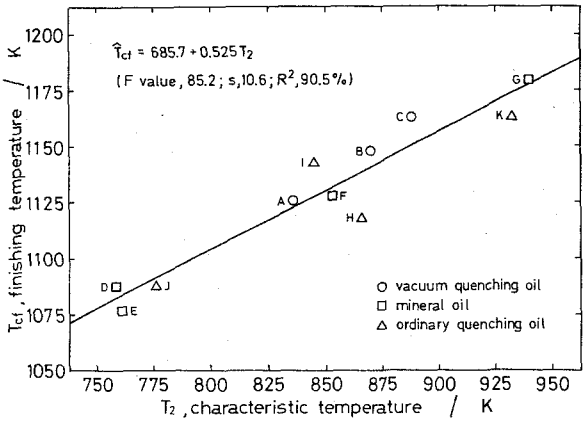


Fig.10・1 Relationship between the finishing temperature of carburizing(T_{cf}) and the characteristic temperature measured with a silver specimen(T_2).

ここで $\hat{T}_{cf}$ は T_{cf} の推定値を表し、$\hat{T}_{cf}$ と T_2 の単位は絶対温度(K)である。なお導出した回帰式の有意性を分散分析で調べ、それをF値で示した。また s は推定値の標準誤差、R^2 は決定係数[2]である。R^2 は推定回帰式の精密度、すなわち全変動に対する説明された変動の割合を示すもので、$\hat{Y}$ を推定値、Y を実測値、$\overline{Y}$ を全実測値の平均とするとき、$R^2 = \{\Sigma(\hat{Y} - \overline{Y})^2 / \Sigma(Y - \overline{Y})^2\} \times 100$(%)で定義される[3]。

ところで、大寸法の焼入材の場合に浸炭を防止するには T_{cf} の高い焼入油ほど有利であることはすでに指摘したが（9・4・2項）、式（10・1）によるとそのことは銀試片法（JIS K 2242）で測定したときの特性温度が高い焼入油ほど有利であると言い換えることができる。

(2) 浸炭開始温度 T_{cs}

T_{cs} は同一焼入油でも焼入温度 T_q や試片の寸法、形状によって変化し、その値は一義的には定まらない。そのことは前章の式（9・7）によって表される。ここでは17×25×1.75㎜の試片について、T_q = 1473 K のときの T_{cs} に対する推定式を導くことにするが、他の条件での T_{cs} はそれと式（9・7）によって推定できる。

まず予測模型をどのように設定すべきかを考えてみる。いま冷却途上にある試片の浸炭現象は第7章の拡散方程式（7・7）で表されるが、現象を単純化するため、鉄試片（V/S = 0.875㎜）と銀試片（V/S =2.5 ㎜）の蒸気膜段階での冷却速度を一定と考え、それらを k_{Fe} と k_{Ag} で表すことにすると、式（7・7）中の $df^{-1}(T)/dT$ すなわち $-1/k_{Fe}$ は、冷却母曲線の原理[(4)(5)]により $-0.35^n/k_{Ag}$ と書き換えられる。したがって式（7・7）より、a を任意の定数とするとき、次の形の関係式が得られる。

$$\int_{T_{cf}}^{T_{cs}} D(T)\,dT = X^2 k_{Ag}/a \qquad (10・2)$$

一方、D(T)として7・4・3項の場合と同じデータ（$D_0 = 0.14 cm^2/s$、Q = 133.05 kJ/mol）[(6)] を採用し、T_{cf} を本実験に用いた全焼入油A～Kでの平均値1128 K（Table 10·3参照）とするとき、次の近似関係が成立する。

$$\int_{1128}^{T_{cs}} D(T)\,dT = 0.0393(T_{cs} - 1128)^{2.288} \qquad (10・3)$$

（F値：12249.0、s：188.1、R^2：99.8％）

ただし、式（10・3）の導出に当たっては、焼入油A～Kでの T_{cs} の最大値と最小値がそれぞれ1397 Kと1257 Kであることから（Table 10·3参照）、T_{cs} が1255 K～1400 Kの範囲での当てはめとした。

さて、式（10・2）と式（10・3）を照合すると、T_{cs} に関係するパラメータとしては T_q = 1473 K のときの浸炭深さXと銀試片の蒸気膜段階での平均冷却速度 k_{Ag} とを取り上げることができる。それらの関係を図示したのがFig. 10・2であり、それは次式によって近似できる。

$$\hat{T}_{cs} = 1012.6 + 2.677(X^2 k_{Ag})^{0.437} \qquad (10・4)$$

（F値：45.3、s：18.4、R^2：83.4％）

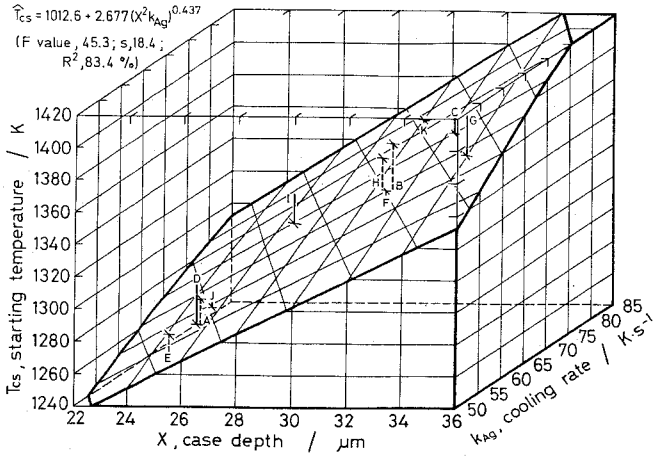


Fig.10·2 Variation of the starting temperature of carburizing (T_{cs}) with the case depth (X) and the mean cooling rate of a silver specimen, φ10×30 ㎜, at vapor film stage (k_{Ag}). Iron rectangular sheets, 17×25×1.75㎜, were quenched from 1473 K.

これに対して、T_{cs} は単にXだけとの間にも明らかな相関性が認められ（Fig. 10・3）、それは次の回帰式によって示される。

$$\hat{T}_{cs} = 697.1 + 31.51X - 0.326X^2 \qquad (10・5)$$

（F値：38.4、s：13.9、R^2：90.6％）

ところで、小寸法の焼入材では初期急冷段階での温度降下（$T_q - T_{cs}$）が大きい、すなわち T_{cs} が低い焼入油ほど浸炭を防止するのに有利であることはすでに述べたが、そのような焼入油を選択するに当たっては、式（10・4）あるいは式（10・5）を利用することによりその評価が容易に行える。

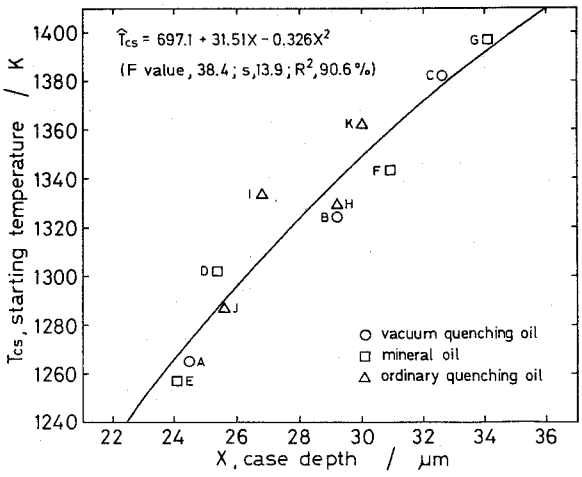


Fig.10・3 Relationship between the starting temperature of carburizing (T_{cs}) and the case depth(X). Iron rectangular sheets, 17×25×1.75mm, were quenched from 1473 K.

(3) 臨界焼入温度 T_{qc}

いま初期急冷段階での温度降下（$T_q - T_{cs}$）を ΔT と表す。ただし、式（9・7）からも確かめられるように、ΔT は T_q に応じて変動するので、T_q を添字として付すことによりその内容を特定する。このとき次の二式を考える（9・4・2項参照）。

$$\Delta T_{1473} = 1473 - T_{cs}、\quad \Delta T_{T_{qc}} = T_{qc} - T_{cf} \qquad (10・6)$$

これら ΔT_{1473} と $\Delta T_{T_{qc}}$ の間には次の近似関係が導かれる。

$$\Delta \hat{T}_{T_{qc}} = 13.1 + 1.148\,\Delta T_{1473} \qquad (10・7)$$

（F値：1074.0、s：4.7、R^2：99.2％）

ここで式（10・1）、（10・5）、（10・6）、（10・7）を照らし合わせてみると、T_{qc} のパラメータとしては浸炭深さXと銀試片での特性温度 T_2 とがあげられる。予測模型としてXと T_2 の二元一次式を設定し、回帰分析を行ったところ次の推定式が得られた。

$$\hat{T}_{qc} = 1377.5 - 10.81\,X + 0.286\,T_2 \qquad (10 \cdot 8)$$

（F値：15.0、s：12.2、R^2：79.0％）

Fig.10·4 に回帰平面と実測値とを比較して示す。

ところで、T_{qc} は浸炭が起こるか否かの臨界の焼入温度を示すものであるから、当然その推定は極めて高い精度で行わなければならない。しかしながら、式（10・8）の推定精度は、s とR^2の値から判断するかぎり、必ずしも十分とは言いがたい。ただし、実際的見地からすると精度が高いこともさることながら、その推定値が実測値を上回らないことの方がより重要である。この要求を満たす手法の一つとして、ある真の値に対して異なる複数の方法で推定された値群の中から最小の値を採用する方式が考えられる。ここでは、式（10・8）以外の推定方法として次の方法が考えられる。まず、7・4・2項に述べた手順にしたがい、式（7・12）と式（7・13）から同じ寸法、形状の試片に対して次の関係式を導くことができる。

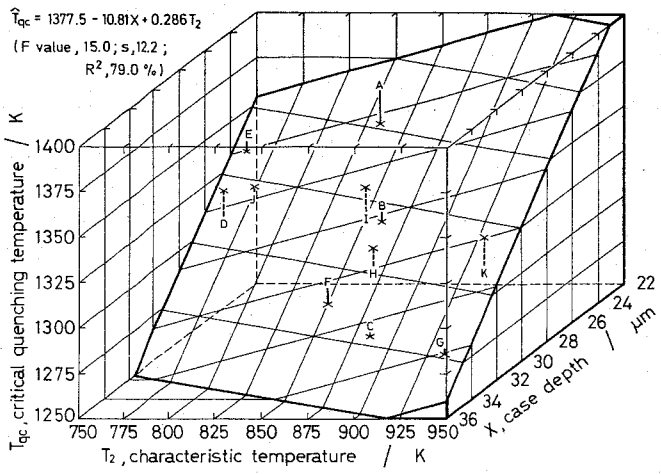


Fig.10·4 Variation of the critical quenching temperature (T_{qc}) with the characteristic temperature measured using a silver specimen (T_2) and the case depth (X). Iron rectangular sheets, 17×25×1.75㎜, were quenched from 1473 K.

$$(T_{cf} + T_{qc} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc})$$

$$= (T_{cs} + T_q - T_b - T_l)(T_{cs} - T_q) \qquad (10 \cdot 9)$$

いま T_{cf} は式（10・1）、T_q = 1473 Kのときの T_{cs} は式（10・4）あるいは式（10・5）によって推定でき、また焼入油（油温T_l）の沸点T_bは銀試片での対流段階開始温度として測定できるから（Table 10·2参照）、それらの値を式（10・9）に代入すると T_{qc} に対する新たな推定値が求まる。

Table 10·4に式（10・8）のみ、式（10・1）と式（10・4）と式（10・9）の組み合わせ、式（10・1）と式（10・5）と式（10・9）の組み合わせの三通りの方法で推定した $\hat{T}_{qc}$ を実測値と比較して示す。最小の推定値を採用することにより推定値が実測値を上回る危険性はかなり少なくなっている。

Table 10·4 Comparison of the critical quenching temperature (T_{qc}) measured and estimated with various methods.

Quenching oil		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Measured		1368	1328	1279	1305	1339	1295	1278	1298	1315	1319	1303
Estimated	with Eq. (10·8),	1350	1309	1278	1319	1334	1286	1276	1308	1328	1322	1318
	with Eqs. (10·1), (10·4) and (10·9)	1351	1292	1279	1325	1334	1296	1305	1295	1321	1325	1309
	with Eqs. (10·1), (10·5) and (10·9)	1356	1311	1272	1315	1332	1283	1274	1308	1332	1319	1329

10・3・2　臨界焼入温度 T_{qc} と試片の（体積／表面積）V/Sの関係における厳密法と簡易法の比較

異なる試片 i 、j における T_{qc} と試片のV/Sとの関係は次式で与えられる（9・2節）。

$$(T_{cf} + T_{qc_i} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc_i})(V_i/S_i)^{n'}$$

$$= (T_{cf} + T_{qc_j} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc_j})(V_j/S_j)^{n'} \qquad (10 \cdot 10)$$

さて、前項で導いた推定式はいずれも17×25×1.75㎜の純鉄に対する式であるが、いまその試片を式（10・10）における試片 i とすると、$V_i/S_i = 0.875$㎜であり、T_{qc_i} はTable 10·4の最小値として与えられる。また T_{cf} はV/Sには関係しない値であるから式（10・1）で求めた T_{cf_i} が使える。一方、焼入油の T_b は銀試片で測定でき（Table 10·2参照）、油温 T_l は室温（≒293 K）、n′は本実験での焼入油A～Kの全部の平均値0.287（Table 10·3参照）を用いることにすると、式（10・10）より他の寸法、形状の試片 j に対する T_{qc_j} が容易に算出できる。Fig. 10・5にA油とB油について、このような方法（簡易法と呼ぶ）で求めた T_{qc} － V/S曲線を破線で示す。同図には、比較のために第9章で述べた方法（便宜上、厳密法と呼ぶ）、すなわちTable 10·3に掲げた実測値 T_{qc} と解析値 T_{cf} 、n′を用い

て求めた T_{qc} －V／S曲線（Fig. 9・4参照）を実線で示した。両者の曲線を比較してみると、V／Sが大きい領域においてA油の簡易法による曲線が厳密法の曲線より若干高温側に位置しているが、この程度の過剰は実用的にはそれほど大きな支障とはならないであろう。全体的に見ると、細部の不一致はあるものの、実験の性質からいって両者の一致度は比較的良いものと考えられる。

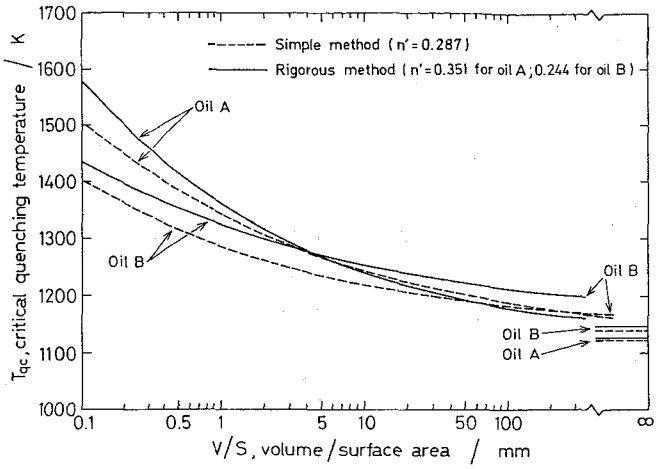


Fig.10·5 Comparison of T_{qc} —V/S curves calculated by means of the simple method and the rigorous method.

もちろん、このようにして求めた曲線は純鉄に関するものではあるが、この曲線が他の鋼種に対してもかなりの適用性を持つであろうことは、すでに実験（9・3・2項）および考察（9・4・3項）を通じて指摘しておいた。したがって、実際に使用している焼入油について上述の方法で T_{qc} － V／S曲線を求めておけば、真空油焼入れのあらゆる場合に対して、二段冷却法を実施する必要があるか否かの判定、必要があるときにはガス冷却から油焼入れへの切換温度の把握が極めて容易に行える。本方法に必要なデータは、17×25×1.75㎜の純鉄試片を1473 Kから焼入れしたときの浸炭深さと銀試片法（JIS K 2242）による冷却曲線の測定によってすべて与えられる。

10・4 結　言

任意の焼入条件における臨界焼入温度の迅速かつ簡易な推定法を確立することを目的として、代表的な性状を有する11種類の焼入油について純鉄の焼入実験および第7章と第9章に示した解析を行い、得られた結果に対して回帰分析を適用することにより、浸炭現象に関する諸特性値の推定式を導くとともに、それらを検討し以下の結論を得た。

(1) 17×25×1.75㎜の純鉄試片における臨界焼入温度 T_{qc} 、浸炭開始温度 T_{cs} お

よび浸炭終了温度 T_{cf} に対して次の推定式を導いた。

$$\hat{T}_{qc} = 1377.5 - 10.81\,X + 0.286\,T_2$$

$$\hat{T}_{cs} = 1012.6 + 2.677\,(X^2 k_{Ag})^{0.437}$$

あるいは $\hat{T}_{cs} = 697.1 + 31.51\,X - 0.326X^2$

$$\hat{T}_{cf} = 685.7 + 0.525\,T_2$$

ここで記号に付したへはそれが推定値であることを示す。Xは焼入温度T_qが1473Kのときの浸炭深さ（μm）、T_2とk_{Ag}は銀試片法（JIS K 2242）で測定した焼入油の特性温度(K)と蒸気膜段階での平均冷却速度（K/s）である。また$\hat{T}_{qc}$、$\hat{T}_{cs}$、$\hat{T}_{cf}$の単位はKである。

(2) とくにT_{qc}については、上式から求めたT_{cs}とT_{cf}を次式に代入することにより、新たな推定値が与えられる。

$$(T_{cf} + T_{qc} - T_b - T_l)(T_{cf} - T_{qc}) = (T_{cs} + T_q - T_b - T_l)(T_{cs} - T_q)$$

ここでT_bは焼入油の沸点、T_lは油温である。このようにして得た推定値のうち最小のものを採用することにより、推定値が実測値を上回る危険性はかなり少なくなる。

(3) 式（9・8）中の寸法因子n′は用いた焼入油の全部の平均値として0.287と決定された。したがって、それぞれ上記(1)と(2)で与えられる$\hat{T}_{cf}$と$\hat{T}_{qc}$を式（9・8）におけるT_{cf}とT_{qc_i}とすると、$V_i/S_i = 0.875$ mmであるから、任意の寸法、形状の試片jに対するT_{qc_j}がただちに推定できる。

(4) 本章に示したT_{qc}の推定法は第9章の方法に比べて著しく簡単であり、かつその精度も実用的に十分満足しうるものである。

文　献

(1) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，B－15（1951），535．

(2) B．ボルチ，C．ファング原著，中村慶一訳：応用多変量解析，森北出版，（1977），p. 133．

(3) N. R. ドレパー，H．スミス原著，中村慶一訳：応用回帰分析，森北出版，

（1968），p. 16.
(4) 田村今男，多賀谷正義：日本金属学会誌，**26**（1962），651.
(5) I. Tamura and M. Tagaya：Trans. JIM，**5**（1964），67.
(6) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl：Trans. AIME，**188**（1950），553.

第11章　総　　括

11・1　まとめ

真空熱処理の光輝熱処理法としての機能を十分に果たすうえでの総括的な知見を得ることを目的として、真空熱処理における鋼表層の性状変化に係わる諸現象を系統的に把握するとともに、それらと熱処理条件との因果関係を究明した。まず、熱処理後の光輝性に及ぼす鋼表面の前処理の影響について検討した（第２章）。つぎに光輝性と加熱条件との関連性について、各種ステンレス鋼の光輝性が酸化膜の生成・消失現象、および表面の肌荒れ現象によって著しく影響されることを明らかにし、それらの現象の原因を解明したうえで、優れた光輝性を得るための最適加熱条件ならびに加熱方法を確立した（第３章）。さらに真空加熱で得られた光輝性がその後の焼入冷却剤によって損われることに関連して、各種焼入冷却剤の光輝焼入冷却剤としての適性を調べ、焼入油の有効性を知る一方で、油焼入れでは真空熱処理に特有な表面汚染が起こり、光輝性が極度に劣化する場合があることを初めて見出だすとともに、その現象の焼入温度依存性を明らかにした（第４章）。そして油焼入れにより光輝性が劣化した高速度鋼の表層には白層が現れることを知り、その諸性質を調べることによって、白層生成および表面汚染が浸炭に基因することを究明した（第５章）。またこの浸炭現象の生起機構について検討を加え、焼入冷却途上において焼入油の熱分解ガスと反応することによって浸炭が起こることを解明し、その生起条件を明示した（第６章）。さらに焼入冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式を導出してこれを解析し、実験結果との比較によりその妥当性を確かめるとともに、浸炭現象を決定づける各因子間の定量的な関係を明確にしたうえで、浸炭防止に対する考え方の方向づけを行った（第７章）。そしてその結果に基づいて、浸炭を防止し、優れた光輝性を得る焼入方法として二段冷却法を考案し、その有効性を実証した（第８章）。一方、二段冷却法を実施するに当たっての極めて重要な指標、すなわち浸炭が起こるか否かの臨界焼入温度を任意の焼入条件において適確に算出する解析方法を導き、その妥当性を立証した（第９章）。さらにこの解析方法の簡易化をはかるために、同解析を行ううえで必要な諸パラメータに対する回帰推定式を求めるとともに、その精度が実用的に十分満足しうるものであることを明らかにした。これによって各種焼入工程での臨界焼入温度の迅速な予知が

可能となり、二段冷却法の実用性を飛躍的に向上させることができた（第10章）。

本研究を通じて明らかとなった事項を以下に要約する。

11・2　光輝性に及ぼす熱処理前の鋼の表面状態の影響

(1)　真空加熱には顕著な脱脂作用があり、SUS 304の場合、付着油脂による光輝性の劣化は全く認められなかった。加熱中に浸炭することはほとんどなく、逆に脱炭を起こす場合がかなりあった。ただし、脱脂した試片も脱炭しており、付着油脂が脱炭の原因とは考えにくい。一方、アルゴンガス中の加熱では、付着油脂による光輝性の劣化ならびに浸炭が例外なく認められた。

(2)　真空加熱は優れた脱スケール作用を示す。973K、1173Kで1.8 ksの大気酸化によって生成したSUS 304の酸化膜は、いずれも1.33 Pa、1223K以上の加熱で完全に消失し、それに伴って光輝性は大気酸化前の状態まで回復した。酸化膜が消失した試片では炭素濃度の減少が起こっており、高温ほど酸化膜の消失および炭素濃度の減少が急速に進行する。また、大気酸化の温度が高く、試片厚さが薄い場合ほど濃度減少が大きく、酸化膜の消失には鋼中の炭素が関与していると考えられた。極度に薄い試片では酸化膜はほとんど消失せず、光輝性もあまり回復しなかった。

(3)　真空加熱には研摩傷や加工傷などを平滑化する効果があり、そのため光輝性は加熱前よりも向上する。その場合、微細な傷ほど平滑化が容易で、光輝度上昇も顕著である。逆に、粒界溝の形成によって若干の起伏がもたらされるが、光輝性にはそれほど影響しない。

(4)　以上(1)〜(3)の結果より、真空熱処理では、少なくとも他の光輝熱処理法で指摘されているほどの厳密な前処理は必要でないと考えられる。

11・3　各種ステンレス鋼の真空加熱中に起こる諸現象とそれによる光輝性の変化

(5)　SUS 304を真空度5.33 Paで加熱すると、昇温途中（1173K以下）では酸化膜が生成し、1173Kに到達した時点での光輝度は約20％と非常に低い値を示す。しかし、その酸化膜は温度上昇に伴い粒界近傍から徐々に消失し、1323Kでは全く存在しなくなる。その結果、光輝度は加熱前の値（100％）まで回復する。それ以上の温度では、粒内起伏や粒界溝の形成および成長による肌荒れを生じ、光輝度

は逆に低下する。一度生成した酸化膜が消失するのは鋼中の固溶炭素による還元が原因と考えられる。真空度の上昇は昇温途中での酸化抑制にかなり効果的である。

(6) SUS 347では、炭素がNbCやTaCとして捕捉されるため、還元反応に寄与しうる固溶炭素が少なく、酸化膜が消失しにくい。その結果、SUS 304にくらべて光輝面が得にくい。

(7) 還元反応で発生する一酸化炭素の平衡分圧（P_{CO}）をパラメータとすることにより、各種ステンレス鋼における酸化膜消失の難易を評価することができる。すなわち、P_{CO}の低い鋼ほど還元が困難で、光輝度が低い。一般にマルテンサイト系およびフェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、耐熱鋳鋼の順に光輝性は悪くなる。

(8) P_{CO}と加熱温度の関係を表すP_{CO}－T線図を熱力学的に求める方法を示した。それをTを横軸、真空度Pを縦軸とする座標平面上に描くと右上がりの曲線となり、還元域すなわち無酸化加熱の領域は曲線の下側で与えられる。酸化膜消失に要する時間は、還元域内での温度上昇とともに急速に短縮される。

(9) それぞれの鋼種で認められた肌荒れを微視的な形態的特徴から分類すると、次のようになる。

(i) 粒内の起伏（SUS 304、SUS 440C）

(ii) 粒内のうねり（SUS 440C）

(iii) 粒界溝（SUS 304、SUS 316、SUS 440C）

(iv) 双晶溝（SUS 304、SUS 316）

(v) 炭化物の突出、炭化物と基地の隙間、およびそれが発達した段階で起こる炭化物の脱落による穴（SUS 440C）

これらのうち、(i)の粒内起伏がもっとも光輝性を劣化させる。また(ii)、(iii)、(v)もそれぞれ若干ながら光輝性の劣化をもたらすが、(iv)の双晶溝はほとんど影響しない。

(10) 肌荒れの形成原因は、(i)と(ii)はマルテンサイト変態によって引き起こされる。オーステナイト系のSUS 304では、加熱中の蒸発による表層のCr、Mnの濃度減少に基因して、オーステナイトの安定度が低下し、そのために冷却途中でマルテンサイト変態が起こり、粒内起伏が形成される。ただし、表層のみの変態であるから、粒内のうねりを生じるまでには至らない。SUS 316の場合は、そのオーステナイトがもともとSUS 304よりもはるかに安定なため、かなりの蒸発があっても変態、

ひいては粒内起伏の形成がない。マルテンサイト系のSUS 440Cでは鋼全体が変態するため(ii)のうねりが現れる。(iii)〜(v)は界面張力と表面張力の均衡化に対応して形成されると考えられる。

(11) 肌荒れは、鋼表面からの蒸発を抑止することにより、その出現を阻止あるいは抑制できる。すなわち、SUS 304の粒内起伏は完全に阻止でき、(iii)と(v)はそれぞれの鋼で抑制効果が認められた。しかしマルテンサイト系のSUS 440Cにおける(i)と(ii)の粒内起伏および粒内のうねりについては、本質的にはその抑制すら困難である。

11・4 油焼入時に起こる鋼表面の汚染とそれによる光輝性の劣化

(12) 水および水溶液類は光輝焼入冷却剤としては全く適さない。水焼入れで光輝性が悪いのは溶存酸素が原因ではなく、他の要因を考えるべきである。水に水酸化ナトリウムを添加すると光輝性は著しく改善される。

(13) 焼入油での光輝性は全般的に良好である。大気圧下の焼入れで光輝性の良い焼入油は、減圧下の焼入れでも良好な光輝性を示す。したがって、真空熱処理用焼入油を光輝性の面から評価するには大気圧下における焼入れの結果だけで十分である。

(14) SUS 304およびSKH9の油焼入れでは、従来の報告とは全く異なった様相の表面汚染、すなわち煤の析出や焼き付きによる汚染が起こり、光輝性は極度に劣化する。この現象は焼入温度と密接な関係があり、鋼種のいかんにかかわらず、約1350K以上から油焼入れした場合にのみ起こる。この汚染を防止するには、最初に焼入温度から適当な温度（約1270K以下）までガス冷却し、その後ただちに油焼入れすることによって達成できる。

11・5 真空油焼入れした高速度鋼に現れる白層

(15) 白層は真空油焼入れにより表面が黒色に汚染された試片にのみ生成し、真空ガス冷却および塩浴焼入れした場合には認められなかった。また1473Kから1273Kまでガス冷却後、ただちに油焼入れした表面の光輝性が良好な試片にも白層は生成しなかった。

(16) 白層は試片の表層が浸炭されてできたC濃度の高いオーステナイトに微量の

マルテンサイトとM_6C型炭化物が混在した硬さの低い層である。白層と内部基地との境界のやや内側には比較的粗大な針状マルテンサイトとM_6C型炭化物からなる硬さの高い（Hv 1000～1500）領域が存在した。

(17) 白層内のオーステナイトは焼もどし抵抗が大きく、焼もどしによって試片内部はマルテンサイト組織となるのに対して、表層にはオーステナイトがほとんどそのまま残存する。そのため試片断面を研摩、腐食すると白色の層として現れる。Cr濃度の増加は焼もどし抵抗を著しく高める。

(18) 白層の厚さは焼入温度の上昇とともに増加する。また試片の寸法、形状にも影響を受けるが、焼入温度での保持時間および真空度には関係しない。

(19) 鋼を真空油焼入れしたときに表面の光輝性が劣化する原因は、油焼入時に浸炭が起こり、それに伴って煤が析出したり、焼き付いたりするためである。その浸炭は高速度鋼以外の鋼種でも認められた。

11・6 鋼の真空油焼入冷却途上で起こる浸炭現象

(20) 浸炭はある焼入温度を臨界点とし、それ以上の温度から焼入れした場合にのみ起こる。この臨界焼入温度は焼入油の種類および試片の寸法、形状によって異なった値を示す。

(21) 浸炭は、焼入冷却途中の蒸気膜段階で発生した焼入油の蒸気および熱分解ガスとの反応によって起こったものである。この機構によると、上記(15)、(18)、(19)の各事項が合理的に説明できる。

(22) 熱分解ガスは、焼入油の種類にかかわらず、メタン、エタン、エチレン、プロパン、水素、一酸化炭素が検出されたが、ディオクチルフタレイトや菜種油のように油の成分として酸素を有するものでは多量の一酸化炭素が発生した。

(23) 浸炭の生起条件は(i)鋼表面が清浄加熱されること、(ii)焼入冷却途中で蒸気膜段階が現れること、(iii)焼入冷却剤は熱分解によって浸炭性のガスを発生しうること、(iv)鋼の炭素量が冷却途中において未飽和であることのすべてが満たされることである。したがって、焼入冷却途中での浸炭は真空油焼入れに特有な現象ではなく、他の焼入法においても起こりうる。

(24) 浸炭を防止するには、上記(i)～(iv)の条件のうちいずれか一つを消去すればよく、前項(14)に示した方法は条件(ii)を消去した方法にほかならない。

11・7　油焼入冷却途上における浸炭現象の焼入温度依存性

(25)　焼入冷却途上にある鋼への浸炭現象を表す拡散方程式は、浸炭の開始温度と終了温度を T_{cs} と T_{cf}、試片表面部の冷却曲線を $T=f(t)$ とするとき、次式で与えられる。

$$(C-C_0)/(C_s-C_0)=1-\mathrm{erf}\left(x/2\sqrt{\int_{T_{cs}}^{T_{cf}} D(T)\frac{df^{-1}(T)}{dT}\,dT}\right)$$

ここにCは表面からの距離xの位置における炭素濃度、C_0 は基地炭素濃度、C_s は表面炭素濃度、D(T)は温度Tのみの関数として表された炭素の拡散係数である。

(26)　本方程式は浸炭深さと焼入温度の関係を定量的にかなり良く説明できる。

(27)　本方程式を用いて浸炭深さに及ぼす浸炭開始温度、浸炭終了温度および試片表面の冷却曲線の影響を個別的に明らかにし、そのうえで浸炭の防止方法を考えるうえでの指針を与えた。

(28)　試片表面部の冷却母曲線を求めるに当たっては、熱伝達率に放射率の影響が大きく現れる蒸気膜段階では熱伝達率を組み入れた取り扱いが必要である。

11・8　油焼入冷却途上での浸炭現象を防止するための二段冷却法

(29)　浸炭の阻止方法として、まず焼入温度から臨界焼入温度以下の温度までガス冷却し、その後ただちに油焼入れに切り換える焼入方法（二段冷却法）を考案した。

(30)　SUS 304の浸炭層内には $M_{23}C_6$ 型、M_7C_3 型の炭化物が多量に形成され、その周辺の基地のCr濃度が減少するため耐食性は非常に低い。またその表面の光輝性は煤の析出や焼き付きによって極度に劣化する。二段冷却を行うと耐食性および光輝性は著しく改善される。

(31)　二段冷却と油焼入れにおける冷却速度はそれほど大差はないと考えられる。

(32)　二段冷却法を工業用焼入炉に適用した結果、その実用性は十分に高いことが確かめられた。

11・9　浸炭現象に対する臨界焼入温度の鋼の寸法、形状への依存性

(33)　臨界焼入温度 T_{qc} の試片寸法、形状への依存性は、試片の体積と表面積をそれぞれVとSとするとき、次式で示される。

$$(T_{cf}+T_{qc_i}-T_b-T_l)(T_{cf}-T_{qc_i})(V_i/S_i)^{n'}$$
$$=(T_{cf}+T_{qc_j}-T_b-T_l)(T_{cf}-T_{qc_j})(V_j/S_j)^{n'}$$

ここで T_{cf} は浸炭終了温度、T_b は焼入油の沸点、T_l は油温、n' は寸法因子であり、添字 i 、j はその記号が試片 i 、j に関することを表す。ある試片 i の T_{qc_i} がわかると、この式から他の任意の試片 j の T_{qc_j} が容易に算出できる。

(34) 上式を用いて純鉄試片に対して求めた臨界焼入温度はS15CやSUS304での実測値と非常に良く一致し、実際の焼入鋼での臨界焼入温度として純鉄での値を採用しても大きな支障はないと考えられた。

(35) 臨界焼入温度が試片寸法、形状への依存性を示す理由は、蒸気膜形成に要する熱量が試片寸法、形状に関係なく一定であるとすることによって合理的に説明できる。

(36) 浸炭を防止するには、試片が小寸法の場合は初期急冷段階での温度降下が大きい焼入油、大寸法の場合は特性温度が高い焼入油を使用する方が有利である。

(37) 前項(25)に示した拡散方程式に冷却母曲線の原理を導入することにより、浸炭深さと試片寸法、形状の関係が良好な定量精度で把握できる。

11・10 油焼入冷却途上での浸炭現象に対する臨界焼入温度の簡易推定法

(38) 17×25×1.75㎜の純鉄試片における臨界焼入温度 T_{qc} 、浸炭開始温度 T_{cs} および浸炭終了温度 T_{cf} に対して次の推定回帰式を導いた。

$$\hat{T}_{qc}=1377.5-10.81X+0.286T_2$$
$$\hat{T}_{cs}=1012.6+2.677(X^2k_{Ag})^{0.437}$$
あるいは $\hat{T}_{cs}=697.1+31.51X-0.326X^2$
$$\hat{T}_{cf}=685.7+0.525T_2$$

ここで記号に付したへはそれが推定値であることを示す。Xは焼入温度 T_q が1473Kのときの浸炭深さ（μm）、T_2 と k_{Ag} は銀試片法（JIS K 2242）で測定した焼入油の特性温度(K)と蒸気膜段階での平均冷却速度（K/s）である。また $\hat{T}_{qc}$、$\hat{T}_{cs}$ および $\hat{T}_{cf}$ の単位はKである。

(39) とくに T_{qc} については、上式から求めた $\hat{T}_{cs}$ と $\hat{T}_{cf}$ を次式に代入することにより、新たな推定値が得られる。

$$(T_{cf}+T_{qc}-T_b-T_l)(T_{cf}-T_{qc})=(T_{cs}+T_q-T_b-T_l)(T_{cs}-T_q)$$

これらのうちの最小の推定値を採用することによって、推定値が実測値を上回る危険性をかなり少なくできる。

(40) 前項(33)の式における寸法因子 n' は各種焼入油の平均値として 0.287 と決定された。したがって、その式の T_{cf} と T_{qc_i} を上記の(38)項と(39)項で求めた $\hat{T}_{cf}$ と $\hat{T}_{qc}$ で与えると、$V_i/S_i = 0.875$ mmであるから、任意の寸法、形状の試片 j に対する T_{qc_j} がただちに推定できる。

(41) 本推定法は第7章と第9章に示した一連の解析による方法に比べて著しく簡単であり、かつその精度も実用的に十分満足しうるものである。

付　録　I
真空油焼入れにより生成した白層を有する高速度鋼の耐摩耗性

1. 緒　言

適切な条件下で真空熱処理された鋼は、表面の光輝性に優れ、かつ熱処理歪みも少ないため、熱処理後の研削や酸洗などを全く必要としない。そのことは工業的に極めて大きな意義を持つ。しかしながら、見掛け上はいかに光輝性が良くとも、他の熱処理法で認められない現象、例えば合金元素の蒸発などによって鋼表層が変質していることがある[(1)]。すでに第5章において、高速度鋼を真空熱処理したときに、蒸発あるいはチャージングバスケットからのCrの蒸着浸透による表層の組成変化が起こることを指摘した。また第5章と第6章では、高速度鋼を真空油焼入れすると、焼入冷却途上での浸炭に基因して、安定な残留オーステナイトからなる白層が生成することも明らかにした。これらの現象が、高速度鋼を真空熱処理したままで後研削せずに使用する場合、工具としての性能にいかなる影響を及ぼすかを明確にしておくことは実用的な見地からも非常に重要なことである。

本章では、工具に要求される機械的性質のうち、耐摩耗性を取り上げて検討した。まず、種々な条件で真空熱処理したSKH9に対して試験を行った中で、真空油焼入れにより白層を生じたものだけが特異な摩耗挙動を示すことを見出だした。次に、白層が存在した場合と存在しない場合との摩耗挙動を詳細に比較し、前者における特異性をより明確にするとともに、白層の諸性質との関連性を検討した。なお、白層の生成は全く新しい現象であり、当然のことながら、その耐摩耗性についての報告も一切見当たらない。それゆえ、本実験は可及的広範囲な試験条件下での資料を蓄積することも主な狙いの一つとしている。

2. 実験方法

試料は市販のSKH9であり、その化学組成および試験片の寸法、形状をTable 1に示す。耐摩耗性は組織異方性を示すとの報告もあるので[(2)]、試験面が圧延方向と垂直になるように切り出し、バフ研摩によって仕上げた。

熱処理は、試料Iを工業炉（Fig. 1・1）、試料IIを実験炉（Fig. 2・1）で行った。

熱処理条件は、焼入温度：1393～1503K、真空度：2.66Paとし、焼もどしは833K－3.6ksで二回繰り返した。また、任意の厚さの白層を生成させるため、試料厚さを種々変化させて焼入れしたが（5・3・1項および6・3・1項参照）、焼入温度での保持時間は試料厚さ1㎜につき0.24ksとした。白層が生成した試験片の多くは表面に煤が析出したので、バフ研摩で除去してから試験に供した。

Table 1 Chemical compositions, sizes, and forms of high speed steels used.

Specimen	Composition (mass%)								Size and form (mm)
SKH 9	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Co	
I	0.86	0.23	0.29	4.05	5.06	6.00	1.85	0.00	25 × 60 × 40, plate
II	0.89	0.32	0.31	3.80	4.95	5.78	1.93	0.18	φ32 × 2.0～6.0, Disk

試験は大越式迅速摩耗試験機を用い、相手材（回転子）は焼入後、焼もどしたSUJ 2（Hv≒640）とし、乾式摩耗で行った。その際、一回の試験ごとに回転子の摩擦面を砥石で研削し、アセトンで脱脂洗浄するなど、摩擦面の状況を一定に保った。耐摩耗性の比較には、真空熱処理によって生じた表面の変質層を完全に除去し、バフ研摩した試験片（以下、母材と呼ぶ†）を選んだ。

ところで、大越式迅速摩耗試験機では摩擦熱の影響が現れやすく、耐熱性に優れた鋼種ほど摩耗しにくいとの指摘もある[3]。しかし、高速度鋼には高温での耐摩耗性も要求されるので、本試験機を用いても支障ないものと判断した。また、試験片が高速度鋼の場合の相手材には実際に加工に供される軟質鋼材が選ばれているが[4][5]、高荷重下では回転子の変形により試験条件が制約されることもあるため[4]、本実験では焼入硬化したものを用いた。

試験結果の検討には、マイクロビッカース硬さ計、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線ディフラクトメータおよびEPMAを用いた。X線回折分析およびEPMA分析の操作条件は5・2節で述べたとおりである。

† ここでは、白層を除去したものを母材、白層が存在したままの内部組織を基地と呼んで区別した。

3. 実験結果

(1) 熱処理条件による摩耗量の変化

真空熱処理では冷却方法やチャージングバスケットの材質に応じて鋼表層が変質する。Table 2に試料Iを熱処理した試験片A～GとA～Cの母材Am～Cmについて、表層の硬さ測定、X線回折分析およびEPMA分析の結果を示す。硬さは表面から深さ10 μm の位置での値である。CrKα線の強度は試験片の表面を直接に、CKα

Table 2 Properties of surface layers of test pieces shown in Fig. 1.

Test Piece	Austenitizing		X ray intensity (c/s)		Hardness	Phase	Thickness of white layer (μm)	Remarks
	Temp. (K)	Time (ks)	CrK	CK	Hv (0.98 N)			
A	1443	0.96	684	131	805	γ, α', M_6C	5.6	Oil-quenched
B	1473	0.96	816	178	724	γ, α', M_6C	9.2	
C	1503	0.96	964	218	597	γ, α', M_6C	30.2	
D	1473	0.96	765	75	782	α', M_6C	0	Oil-quenched after being gas cooled from 1473 to 1273K
E	1473	0.96	771	73	791	α', M_6C	0	Gas-cooled
F	1473	0.96	402	169	787	α', M_6C	0	Oil-quenched
G	1473	0.96	418	73	795	α', M_6C	0	Gas-cooled
Am	1443	0.96	561	77	792	α', M_6C	0	Take off white layers of test pieces A, B, and C
Bm	1473	0.96	557	72	795	α', M_6C	0	
Cm	1503	0.96	564	76	843	α', M_6C	0	

線の強度は試験片の断面上で表面から5 μm の位置を表面に平行に電子線を走査（1.6 μm／s）させて測定し、バックグラウンドを除去して示した。さて、A～CおよびFは油焼入れにより浸炭されている。またバスケットの材質が35Ni－20Cr合金鋼のときはCr濃度は増加し（A～E）、炭素鋼のときは逆に減少する（F、G）。とくに、Cr濃度とC濃度がともに高いA～Cでは残留オーステナイトが著しく安定化し、白層が生成している。焼入温度は1473Kとしたが、AとCのみは白層の厚さを変えるためにそれぞれ1443Kと1503Kから焼入れした。

Fig. 1(a)、(b)は上記の各試験片についての試験結果である。(a)の低速（摩擦速度：0.94 m／s）では摩耗量に顕著な差は認められない。0.94 m／sは次項で述べる摩擦速度－比摩耗量曲線から判断して付着限界（凝着摩耗において摩耗形態が非付着域から付着域に転移する点であり、比摩耗量曲線で比摩耗量が極小となる臨界条

件と大略一致する）に相当し、Holmの法則が成立する条件である[6]。母材Am～Cmでは硬さが高いものほど摩耗量が少なく、その法則に従っているが、A～Gは硬さのみならず、組織や化学成分も異なるためか成立していない。(b)の高速（摩擦速度：3.5 m／s）では、Crの蒸発したF、Gは蒸着浸透したD、Eに比べて摩耗量が多い。ここで注目すべきことは、ある程度の厚さをもつ白層が存在するBとCは、その母材BmとCmに比べて摩耗量が相当に減少していることである。そこで、以下では白層が生成したものについて検討を加えることにする。

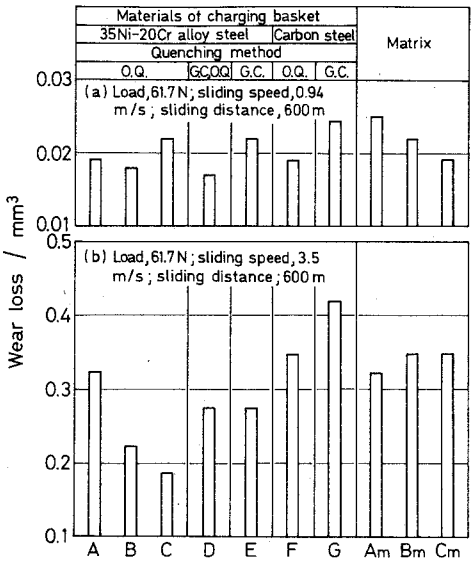


Fig. 1 Wear loss of specimen I heat-treated under various conditions.

(2) 比摩耗量と摩擦速度の関係

Fig. 2にFig. 1で白層を持つA～Cのうち摩耗量がもっとも少ないCとその母材Cmについての摩擦速度－比摩耗量曲線を示す。図中の破線は回転子が白層と基地の境界に達したときの比摩耗量を計算によって求めたものである。したがって、破線より下側の値は白層内の摩耗であったこと、上側の値は摩耗が基地にも及んだことを示す。このような異なる状態での摩耗を区別するのに、以下の図中では破線を用いて表すことにする。

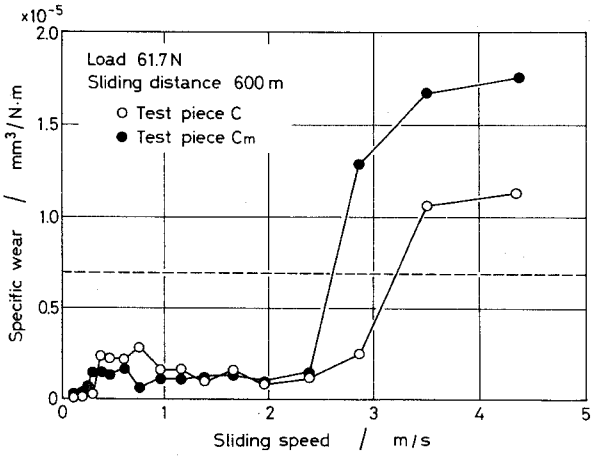


Fig. 2 Variations in specific wear with sliding speed for test pieces C and Cm shown in Table 2. Bloken line represents the specific wear calculated on the assumption that a rotor reaches a white layer-matrix boundary.

ところで、白層が生成したCからの摩耗粉は、摩擦速度が0.46 m／s以下では赤褐色を呈し、X線回折分析によると$\alpha-Fe_2O_3$であった。比摩耗量が極大を示す0.61、0.76 m／sでは、赤褐色のほかに少量の黒褐色と金属色の摩耗粉が発生したが、明

瞭な回折線は$\alpha-Fe_2O_3$であり、金属粉に相当するものとしてはフェライト(α)（またはマルテンサイト(α')）がわずかに認められたのみであった。予想に反して、白層からのオーステナイト(γ)は検出されなかった。その原因が摩擦に伴う応力と温度上昇の作用による変態のためか、それとも回折線の強度が検出限界に達しなかったためかは明らかでない。0.94～1.6 m/s では大部分が黒褐色の摩耗粉であったが、それ以上の速度では再び金属粉が発生し、その占める割合は摩擦速度の増加とともに増大した。金属粉はγとα（またはα'）であった。黒褐色の摩耗粉はFe_3O_4と思われるが、$\alpha-Fe_2O_3$にはない単独の回折線（$2\theta \fallingdotseq 35°$、CoK$\alpha$線）が不明瞭なため断定はできない。詳細な点については検討の余地はあるが、従来の報告[(7)～(9)]と照合すると、白層が存在した場合でも、摩擦速度の増加に応じて酸化摩耗、機械的破壊摩耗を経て熱的摩耗に至ったものと判断される。母材Cmでもほぼ同様な変化が観察された。

さて、Cの比摩耗量はCmに比較して1 m/s 以下の低速域では若干大きい値を示すが、2.5 m/s 以上の高速域で基地が摩耗に関与するようになると、逆にかなり小さい値となっている。そこで、白層を有する高速度鋼の比摩耗量が高速域で小さいことに注目して、以下での摩擦速度は3.5 m/s を選んで試験を行った。なお、次項で述べるように、この速度では初期摩耗と定常摩耗での摩耗量の増加傾向が著しく相違するため、比摩耗量本来の物理的意味とは若干異なっている。ただし、2.0 m/s 以下では支障はない。

(3) 摩耗量と摩擦距離の関係

白層が存在した場合に摩耗量が母材よりもはるかに少ないCと、あまり差がないAとについて（Fig. 1参照）、摩耗量と摩擦距離の関係を調べた結果がFig. 3である。両者とも大きな初期摩耗を示すが、その後は摩擦距離にほぼ比例して徐々に摩耗が進行した。定常摩耗域（摩擦距離：200～600 m）での摩耗率は、白層の薄いAでは3.2×10^{-4} mm³/mで、その母材Amの2.9×10^{-4} mm³/mとほとんど同程度である。しかし白層の厚いCは、Cmの2.9×10^{-4} mm³/mに比べてはるかに低く、5.6×10^{-5} mm³/mである。

ところで、定常摩耗域は図中で破線の上部にあり、白層と基地とが共存する状態での摩耗である。白層を有する高速度鋼の摩耗の本質を調べるには、白層内の摩耗

と基地が関与した摩耗とを分離する必要がある。以下の実験では摩擦距離 400m での摩耗量を求めて、もし摩耗が基地に及んだ場合、図中の破線までは白層自体の摩耗量、それ以上は基地が関与した状態での摩耗量であることを明示する。

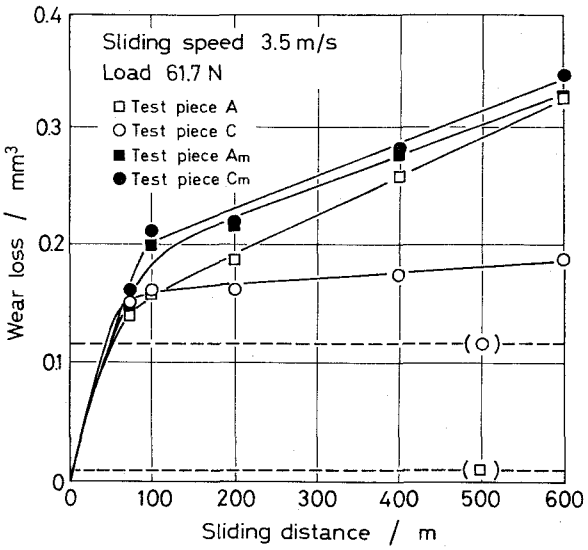


Fig. 3 Variations in wear loss with sliding distance for test pieces A, C, Am, and Cm shown in Table 2.

(4) 摩耗量と最終荷重の関係

Fig. 4 に最終荷重（以下、荷重と呼ぶ）による摩耗量の変化を示す。荷重が 20.6 N で軽い場合はその多くは白層内の摩耗であり、白層の厚さによる摩耗量の差はないが、荷重が 61.7 N に増すと、基地が関与した摩耗となり、その差が明瞭となってくる。すなわち、白層が厚くなるほど摩耗量は減少している。さらに荷重が増加すると、白層が薄いものでは母材と同程度の摩耗量を示すようになるが、白層の厚いものでは依然として低い値を示している。いずれにしても、荷重の全範囲で、白層を有した方が母材よりも摩耗量が少ないか、あるいは同程度であった。

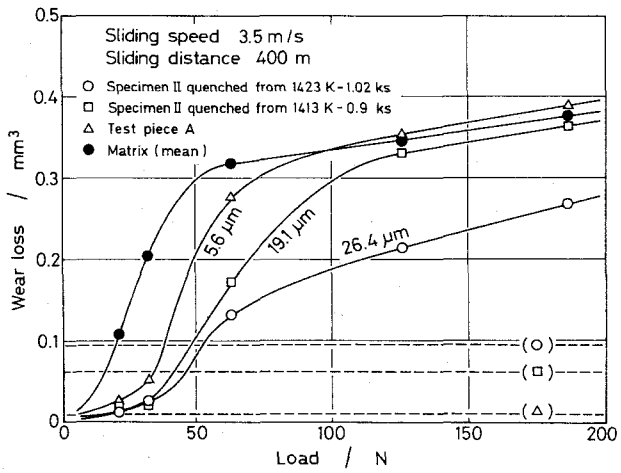


Fig. 4 Variations in wear loss with load. Numerical numbers by the curves indicate thicknesses of white layers.

(5) 摩耗量と白層の厚さとの関係

これまでの結果は、摩耗量は白層の厚さと密接な関係を有することを示唆している。その事実をより明確にするため、実験炉を用いて試料 II に異なる厚さの白層を

生成させたものについて試験を行った結果がFig. 5（□、○、◇、△）である。熱処理は白層のCr濃度の変化を抑制して行った。また工業炉で熱処理した試験片の値も合わせて図に示した（◨、◑、◆、▲）。低荷重（20.6、31.4N）では、白層の厚さが増すと摩耗量は急減するが、白層が約10 μm以上でほぼ一定の値を示すようになる。この条件ではほとんどが白層内での摩耗である。これに対して、高荷重（61.7、123.5N）では、低荷重の場合よりも摩耗量の白層の厚さへの依存性が大きく、厚さが増加するほど摩耗量は減少している。この場合は、厚さが約30 μmまでは基地と共存状態での摩耗であるが、それ以上では白層単独での摩耗となる。いずれの曲線にも約30 μm付近に変曲点が存在するが、このことは、後述するように、その厚さを境に白層に組織変化が起こることと対応しているようである。

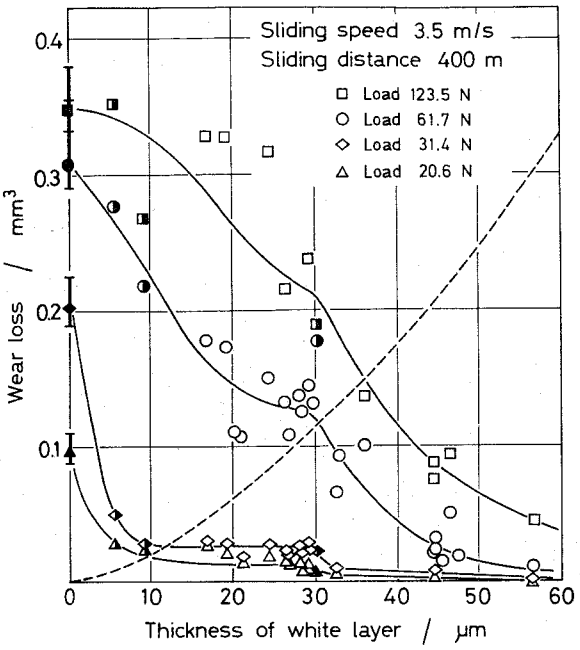


Fig. 5 Relation between wear loss and thickness of white layer. Filled marks indicate values of matrixes. Half-filled and unfilled marks indicate values of specimens heat-treated with a commercial furnace and with an experimental furnace, respectively.

4. 考　察

摩擦速度3.5 m/sは比摩耗量が極小となった後、再び増加する領域での条件である（Fig. 2参照）。この領域では摩擦温度からの解析[10][11]、および摩擦面の状態解析[4]などから確証されているように、高温酸化、溶融、あるいは溶着などによる熱的摩耗が進行する。したがって、本実験の結果から、白層の存在は高速度鋼が熱的摩耗を起こすような条件下での耐摩耗性を改善するのに有効であると言える。ここではその理由について考察する。

まず、すべての試験片について組織を検討したところ、約30 μm以下の厚さの白層は、第5章で述べたと同様な、多量のオーステナイト(γ)に微量のマルテンサイト(α')とM_6C型炭化物が混在した層であったが、約30 μm以上の白層では、後述する

ように炭化物層を有した組織であった。それゆえ、考察は白層の組織の相違に対応して行う。

(1) オーステナイトで構成された白層が生成した高速度鋼の耐摩耗性

すでに指摘したように、白層自体の摩耗と基地が関与した摩耗とがある。それぞれ前者は低荷重の場合に、後者は高荷重の場合に起こる。

(A) 低荷重（20.6 N、31.4 N）での摩耗

Fig. 5からわかるように、摩耗量は母材より少なく、その値はほとんどが破線の下側に位置している。すなわち、白層そのものが母材よりも耐摩耗性に優れていることを示している。白層と母材では結晶構造や化学成分（主に炭素量）の相違に基因して物理的および化学的諸性質が異なり、ひいては回転子との凝着しやすさも違うことは当然予想される。しかし、白層に関する諸性質は大部分が不明であり、白層が母材よりも高い耐摩耗性を有する理由について、本質的に論ずることは困難である。

なお、耐摩耗性を評価するときには摩耗率を尺度とすべきであるが、低荷重では摩擦距離にほぼ比例して摩耗が進行したため、ここではFig. 5の結果から耐摩耗性の優劣が評価できる。

(B) 高荷重（61.7 N、123.5 N）での摩耗

摩耗量はFig. 5で破線の上側に位置し、摩耗が基地まで及んだことを表している。その場合、Fig. 3から明らかなように、初期摩耗域での摩耗量と定常摩耗域でのそれとは著しい差があり、かつ摩耗量の増加傾向も異なる。それゆえ、白層と基地が共存する状態での耐摩耗性を表す尺度として、定常域（摩擦距離：200～600 m）における摩耗率を取り上げ、白層の厚さとの関係を調べたところFig. 6

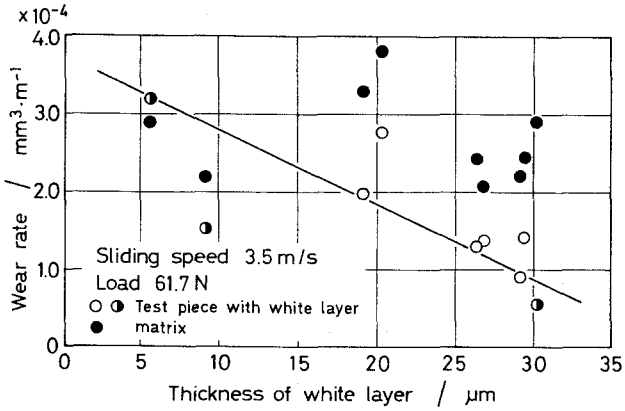


Fig. 6 Relation between wear rate at sliding distance of 200 to 600 m and thickness of white layer. Filled marks indicate values of matrixes. Half-filled and unfilled marks indicate values of specimens heat-treated with a commercial and with an experimental furnace, respectively.

に示す結果が得られた。母材よりも白層が存在した方が、しかもその厚さが増すほど摩耗率は低下している。

この理由を考えるに当たって、まず白層を有するものと母材およびそれらと組み合わせた回転子の摩擦面の断面組織を観察したのがPhoto. 1である。(a)の母材の摩擦面は摩擦による生成物にほとんど覆われ、かつそのときの回転子面(b)は白色を呈している。一方、白層を有する試験片の基地と相手の回転子ではそのような変化は非常に少ない((c)、(d))。そこで、試験片と回転子の摩擦面をEPMA分析してみた。その際、電子線を試験片と回転子の摩擦面の法線方向より入射し、試片を1.6 μm/sで走査させながら計数した。試験片では、摩擦の前後で明瞭な差異は認められなかった。これに対して、回転子では、母材を相手にした摩擦面は摩擦前に比べて、$WL_{\alpha 1}$線の計数値が187 count/sec高くなっており、母材(SKH9)が回転子(SUJ2)に金属移着を起こしたことが確かめられた。しかしながら、同じ回転子でも、白層を有する試験片を相手にした場合は20 count/sec高いにすぎず、移着の度合いは母材よりもかなり少なかった。すなわち、白層は基地から回転子への金属移着を軽減

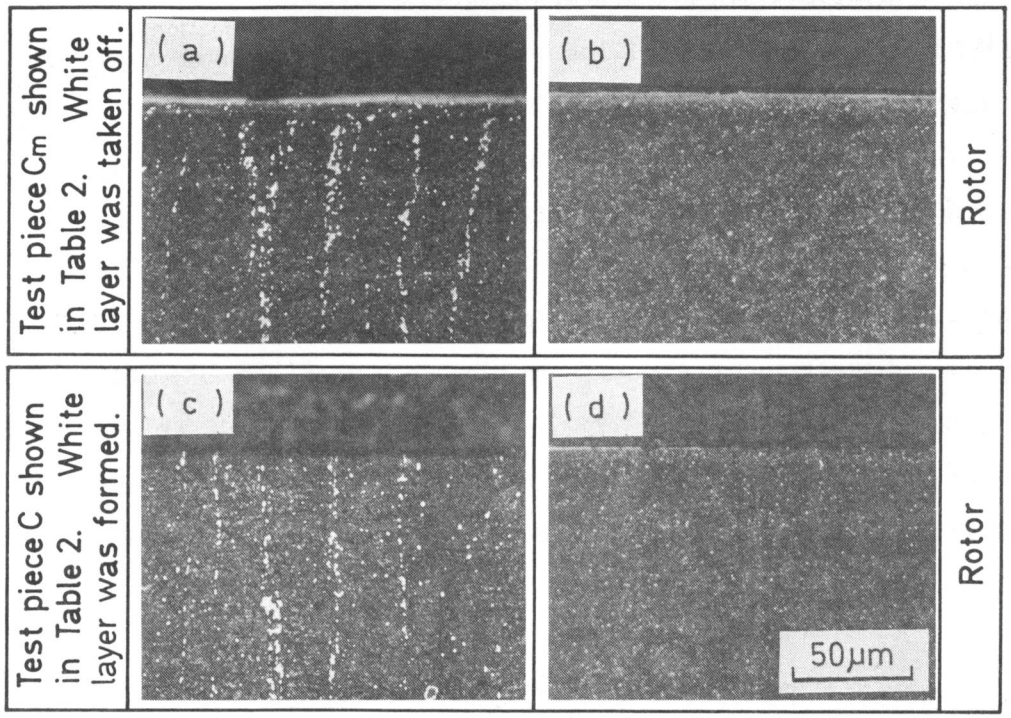
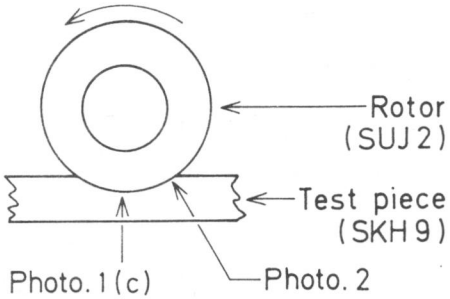


Photo. 1 Cross-sectional microstructures of sliding surfaces of test pieces and rotors. Test pieces (a) and (c) were rubbed against rotors (b) and (d), respectively. Sliding speed, 3.5 m/s; sliding distance, 400 m; load, 61.7 N.

する効果を持つと考えられる。

Photo. 2は白層が生成した試験片（Photo. 1(c)）の表面近傍での摩擦面の断面組織を示す。白層が摩擦方向に流動している。いま、白層が浸炭によって生成したことと、高速度鋼の炭素量と固相線の関係[12]～[14]とから判断すると、白層の融点が基地よりもかなり低下していることは確かである。加えて、Fig. 7に示すように、もともとγの存在しない母材を相手にした回転子からもγの回折線が得られたことから、摩擦面近傍の温度は少なくとも変態点以上、局部的には融点近くまで上昇していると推察される。このような状況下では、塑性流動、あるいは粘性流体化した白層が回転子と基地の摩擦面で薄い溶融層をなし、摩擦熱や摩擦力を吸収し、現象的には境界潤滑されたのと類似した状態にあるのではないかと考えられる。十分な強度を有する基地の上に薄い溶融層が存在したとき、摩耗量が減少することは他の報告にも見られる[15][16]。



Places for observation

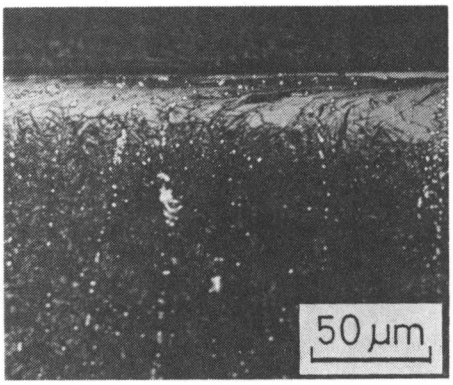


Photo. 2 Deformation of a white layer. Test piece C shown in Table 2 was rubbed against a rotor under the condition: sliding speed, 3.5 m/s; sliding distance, 400 m; load, 61.7 N.

以上のように考えると、白層が厚くなるほど摩耗率が減少する理由も説明がつく。すなわち、白層が厚いということは、焼入冷却途中での浸炭において温度が高かったか、あるいは浸炭時間が長かったことを意味する（6・3・1項参照）。したがって、厚い白層ほど固溶炭素量が多く、ひいては融点も低いはずである。その場合は、前述したような潤滑的な効果が増し、摩耗率、あるいは摩耗量を減少させるのではないかと考察される。

(2) 炭化物層を有する白層が生成した高速度鋼の耐摩耗性

Photo. 3に断面組織を示す。これまでの組織と異なり、4層に分かれている。これらの層を最外層から順にa、b、c、d層と呼ぶ。c層およびd層は組織や硬さ分

布の特徴から判断して、それぞれγを主体とする白層および基地に相当することは間違いない。また摩耗量からみて、a層とb層での摩耗がほとんどである（Fig. 5）。そこで、まずa層とb層の組織ならびに性質を検討し、そのうえで耐摩耗性との関連性を考察することにする。

a層の表面を直接観察すると、白色の網目状の組織が現れている（Photo. 4）。その白色部には多数の亀裂が存在し、脆いことがうかがえる。硬さは表面からの測定でHv 1200前後を示した。断面上においてレプリカ法で電子顕微鏡観察を行ったところ、平滑な部分に粒状の析出物が局部的に凝集しており、単相ではないようであった。

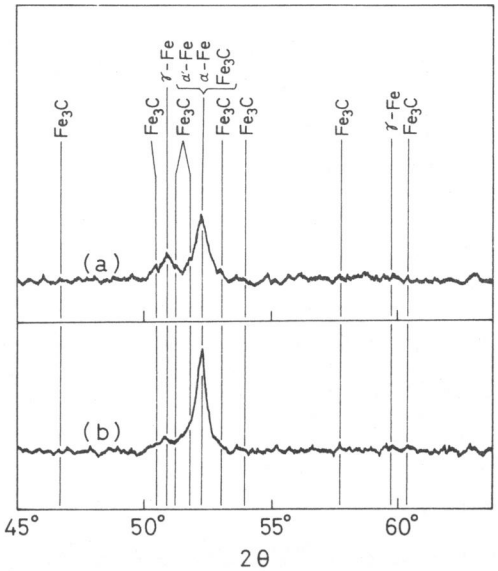


Fig. 7 X-ray diffraction patterns (a) and (b) obtained from sliding surfaces of rotors (b) and (d) shown in Photo. 1, respectively (CoK$_\alpha$-ray).

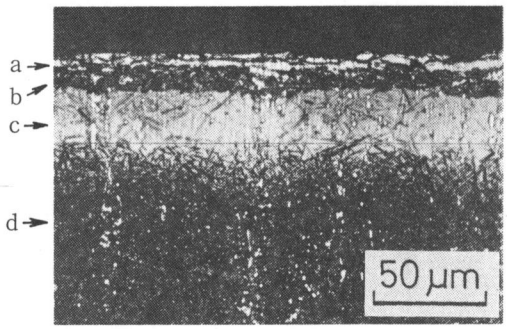


Photo. 3 Cross-sectional microstructure of specimen II tempered for (3.6 + 3.6) ks at 833 K after being oil-quenched from 1483 K-0.96 ks-2.66 Pa.

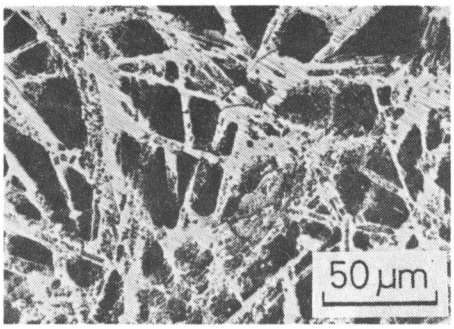


Photo. 4 Optical micrograph of the surface of specimen II shown in Photo. 3. Non-etching.

Fig. 8にX線回折図形を示す。(a)はγから成る白層である。(b)と(c)にはどちらもa層とb層が存在するが、(c)には(b)にない回折線が検出されている。この回折線は純鉄を真空油焼入れしたときに生成する溶融層（Photo. 6・1参照）からの回折線(d)と一致する。この回折線について、白層は焼入油との反応によって生成したこと、

また鋼の焼入時の焼入油による着色は硫化物や酸化物の生成が原因との報告[17]があることなどを考慮して、炭化物、硫化物、酸化物などを重点に検討したが、同定できなかった。ただ、鉄とグラファイトの原子濃度比１：１の混合粉体を溶融状態から急冷した物質の回折線（Fe-C、ASTMカード３－410、411）にかなり近い。(d)も浸炭による溶融層が急冷されてできたことを考えて、一応Fe-C（(c)では合金元素が存在するのでM－C）と表示した。その他にはM_3C型およびM_2C型炭化物が認められた。さらに、Table 3に重量濃度とX線強度が比例するとし

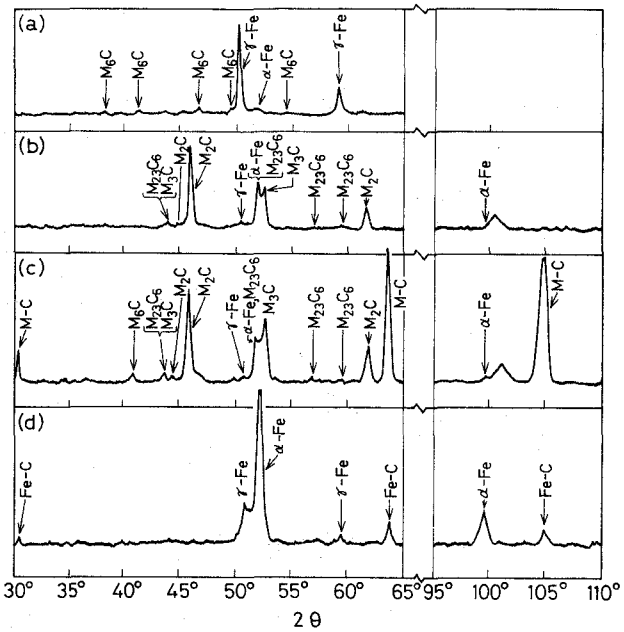


Fig. 8 X-ray diffraction patterns obtained from specimen Ⅱ oil-quenched after being heated (a) at 1423 K for 0.9 ks (thickness of white layer is 21.3 μm), (b) at 1483 K for 0.72 ks (44.6 μm), (c) at 1473 K for 1.56 ks (56.6 μm), and from (d) an iron plate of 6.0 mm thickness oil-quenched from 1473 K, by use of CoKα-ray.

Table 3 Chemical compositions estimated using EPMA for the layers a, b, c, and d shown in Photo. 3

Elements	Haberling's analysis[12]					Present analysis			
	Carbide types					Layers			
	M_6C	MC	M_2C	M_3C	$M_{23}C_6$	a	b	c	d
	Content (mass%)					Estimated content (mass%)			
C	3.01	13.63	6.1	6.75	4.3	3.03	1.88	0.97	0.89
Fe	35.3	4.03	7.95	76.7	45.15	72.92	86.54	87.39	84.84
W	35.3	23.6	41.8	5.65	25.65	10.27	3.74	6.76	5.78
Mo	19.0	14.1	27.8	4.25	18.1	7.10	3.51	4.80	4.95
V	3.3	43.57	11.7	2.1	4.15	2.07	1.60	1.87	1.93
Cr	3.8	4.63	7.8	8.6	4.85	6.09	3.34	3.84	3.80

て求めたEPMA分析の結果を、SKH9の炭素量を変えたときに生成する炭化物の分析値[12]と比較して示す。a層は大略M_3Cの組成に近い。以上のことを総合して判断すると、a層はM_3C型、M_2C型、M－C型の炭化物が混在した層であると考えられる。この炭化物層は833K－3.6ks、10回の焼もどしでも何らの変化も起こらなかった。一方、b層は電子顕微鏡下でソルバイト状の組織を呈したが、その硬さは表面に近すぎて、信頼性のある測定ができなかった。

さて、このように熱的に安定で、かつ高い硬さを有する炭化物層は、当然摩耗量を減少させるであろう。事実、その傾向は炭化物層が厚くなるほど顕著であった。低荷重では炭化物層のみの摩耗であるが、ほとんど摩耗していなかった。しかし、高荷重では炭化物層も摩耗によって厚さを減じていた。その場合でも機械的に破壊された炭化物層は完全には脱落することなく、b層の上を均一に覆うようにして残存している状態が観察された（Photo.5）。

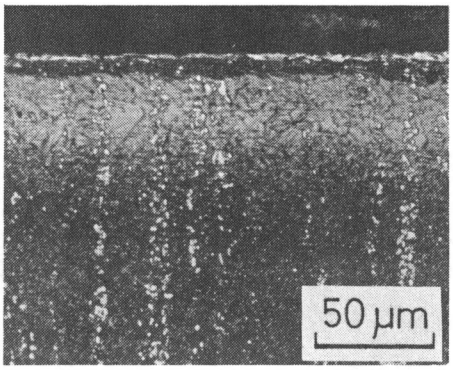


Photo.5 Cross-sectional microstructure of the sliding surface of specimen II shown in Photo. 3. Sliding speed, 3.5 m/s ; sliding distance, 400 m; load, 61.7 N.

以上述べたように、白層を有する高速度鋼の耐摩耗性が白層の厚さと密接な関係にあることは明白な事実である。しかし、摩耗は材料の物理的、化学的諸性質などによって支配される現象であり、摩耗の支配因子としての白層の厚さは見掛け上のものにすぎないであろう。すなわち、本質的には白層の厚さの変化に並行する他の諸因子の変化を把握した立場からの検討が必要である。このことは、白層自体の摩耗では特に考慮すべき問題である。なお、本実験の結果は限定された特殊な条件下での試験によるものであり、今後、多くの条件下での資料の蓄積が望まれる。

5. 結　言

高速度鋼を真空油焼入れすると、その表面に白層が生成する。この白層が耐摩耗性に及ぼす影響を明らかにするため、真空油焼入れしたSKH9について、大越式迅速摩耗試験機を用い、大気乾燥中で試験を行った。相手材としての回転子はSUJ2

（Hv≒640）である。それらの結果を検討し、以下の知見を得た。

(1) 白層の存在は高速域（摩擦速度：2.0m／s 以上）での耐摩耗性を著しく改善し、その効果は白層の厚さが増加するにしたがって顕著となる。

(2) 白層の厚さが約 30 μm以下のものでは、第6章で述べたような多量のオーステナイトに微量のマルテンサイトとM_6C型炭化物が混在した層であったが、約 30 μm 以上ではその表面にM_3C型、M_2C型、M－C型の炭化物からなる層が形成された。耐摩耗性の改善はそれらの組織変化に対応して異なった機構で行われる。

(3) 白層がオーステナイトを主体とする場合、

(i) 低荷重（20.6N、31.4N）では、白層自身が白層のないものよりも優れた耐摩耗性を示す。

(ii) 高荷重（61.7N、123.5N）では、回転子が白層と基地の境界に達した直後に、摩耗率が著しく減少する。これは浸炭によってその融点が低下した白層が、回転子と基地との高温摩擦面において、一種の境界潤滑的な作用をなしていると考えられる。

(4) 最表面に炭化物層が形成される場合、その硬さは非常に高く（Hv≒1200）、かつ熱的にも著しく安定であり、そのため試験条件の全範囲で極めて優れた耐摩耗性を示す。

文　献

(1) G. Ogierman：Härterei－Tech. Mitt., **20**（1965），180.

(2) 宮内正視，川北勝彦，石田昭夫，伊藤昌行：日本金属学会講演概要，（1974・11月），314.

(3) 小川喜代一：金属表面技術，**18**（1967），197.

(4) 新井　透，小松　登：鉄と鋼，**59**（1973），738.

(5) 安藤裕治，辻　栄一：金属材料技術研究所報告，**16**（1973），246.

(6) 笹田　直，喜熨斗政夫，江川清美：潤滑，**11**（1966），427.

(7) 飯高一郎，徳光　直：日本機械学会論文集，**6**（1940），I－24.

(8) 大越　淳，坂井秀春：日本機械学会論文集，**7**（1941），I－29.

(9) 岡林邦夫，川本　信，野谷秀雄：鋳物，**38**（1966），501.
(10) 川本　信，曽根　匠，岡林邦夫：日本金属学会誌，**37**（1973），357.
(11) W. Hirst and J.K. Lancaster：Proc. Roy. Soc., A **259**（1961），228.
(12) E. Haberling, A. Rose and H. H. Weigand：Stahl u. Eisen，**93**（1973），645.
(13) 新持喜一郎，清永欣吾，奥野利夫：鉄と鋼，**50**（1964），680.
(14) G. Steven, A. E. Nehrenberg and T. V. Philip：Trans. ASM, **57**（1964），925.
(15) 岡林邦夫，川本　信，井上次峯，斎藤省三：日本金属学会誌，**32**（1968），639.
(16) 川本　信，山田俊宏，岡林邦夫：日本金属学会誌，**34**（1970），464.
(17) 多賀谷正義，田村今男，田中　貢：金属表面技術，**11**（1960），629.

付　録　Ⅱ
減圧下における鉱油の焼入冷却能

1. 緒　言

真空焼入法は不活性ガスを冷却媒体とする真空ガス冷却によってその途が開かれた。しかし、ガスの冷却媒体としての冷却能は決して十分なものではなく、おのずとその適用は焼入性が良く、かつ質量の小さい鋼材に限られていた。ところが、1960年代に油焼入れの可能な真空炉が開発され、真空焼入法の適用範囲が大幅に拡大されるに至って、その普及が急速に推進されることとなった[1]。ところで、当然のことながら、真空焼入れに使用される焼入油には従来の焼入油とは異なった性質が要求される。例えば、真空焼入れでは焼入時に不活性ガスを炉内に導入し、炉内圧力を大気圧付近まで昇圧するわけであるが（1・3節）、鋼材はその昇圧途中で油中に浸漬されるため、その冷却能は減圧化においても優れたものでなくてはならない。大気圧下での焼入油の冷却能については田村[2]の総合的な研究報告があるけれども、減圧下での冷却能については、これまでその必要性がなかったこともあって、全く報告がなされていない。

本実験では、焼入油のベース油となる鉱油に対して、減圧下での鋼の焼入硬さおよび焼入冷却曲線の測定を行い、その焼入冷却挙動を明らかにするとともに、真空熱理用焼入油としての適性を評価するうえでの指針を示した。

2. 実験方法

焼入硬化の試料にはSK5（C：0.80、Si：0.29、Mn：0.27、P：0.010、S：0.012 mass %）を用いた。試片はφ12×10㎜の円柱とし、あらかじめ1173K－1.8 ks－1.33 Paと1073K－1.8 ks－1.33 Paで焼なましを行った。それらの組織は前者は粗い層状パーライト、後者はフェライトと球状炭化物であった。この前処理によって試片の焼入硬さは、同じ処理を施したものについては、焼入油の冷却能のみによって決定されることになる。

焼入油はTable 4・3に示した鉱油H、I、J、Kを用いた。銀試片（JIS K 2242）[2]で測定したそれらの冷却曲線をFig.1に示す。これらからわかるようにHとI、JとKは互いに類似した性質を示す。すなわち、HとIはJとKに比べて引火点と粘

度が低く、また大気圧下での冷却能においては特性温度は低く、H値が大きい。

焼入れにはFig. 2(a)の装置を用いた。焼入操作は4・2節で述べたのと全く同様である。加熱後、所定の圧力で焼入れした。焼入油の温度が常温の場合は得られる焼入硬さが不十分であったので、焼入性の大きい1173Kで焼なました試片を用い、353Kの場合は1073Kで焼なました試片を使用した。焼入硬さはロックウェル硬さ計で測定した。なお加熱中の真空度は5.33 Paである。

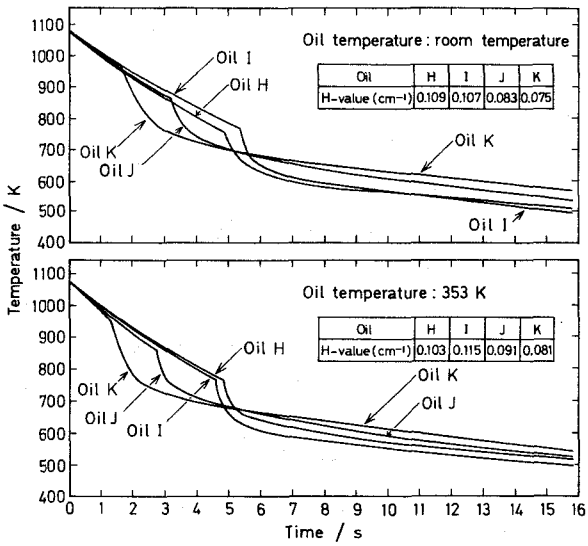


Fig. 1 Cooling curves of a silver specimen in mineral oils H, I, J, and K shown in Table 4・3.

焼入冷却曲線の測定には、銀試片（Fig. 3参照）が広く使われている。しかし、その熱電対は銀－アルメルで構成されており、真空加熱では耐久性、ひいては再現性の点で問題が残る。そこで熱電対のみをアルメル－クロメルのシース熱電対（外径3㎜－内径1.5㎜、ステンレス鋼製）に取り替えたものを使用した。それを1073Kに加熱後、ヒューズを溶断して油中に落下させ、電磁オシログラフにより記録した。なお、銀試片が油槽の丁度中央部に位置するよう止め具と支持具を設けた（Fig. 2(b))。

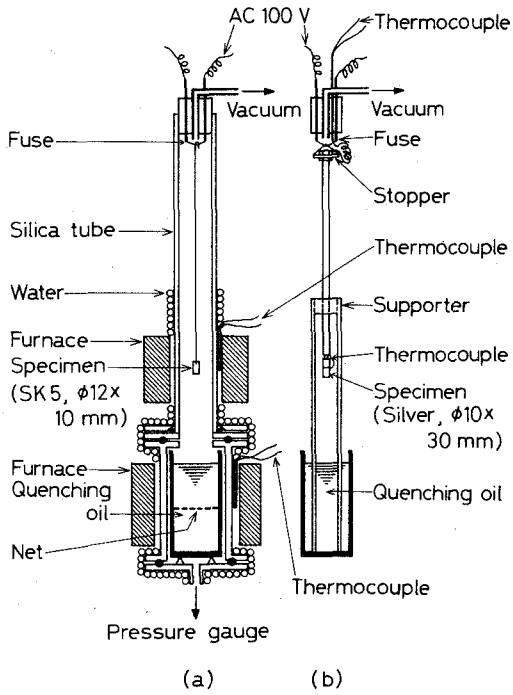


Fig. 2 Schematic representation of (a) a vacuum quenching furnace and (b) a specimen for measurement of cooling curves.

3. 実験結果および考察

(1) 焼入硬さに及ぼす焼入時の圧力の影響

試片を1123Kおよび1073Kで0.6 ks

加熱後、それぞれ常温および353Kの油に焼入れしたときの圧力による焼入硬さの変化をFig. 4 (a)、(b)に示す。Fig. 4(a)で、H油は大気圧（1.01×10^5 Pa）でHRC 62の硬さを示すが、減圧するにしたがって硬さは上昇し、7.09×10^4Paで最大硬さHRC 64を得る。その後は急速に硬さが減少し、1.01×10^4Pa以下ではHRC 36～37となる。I油においてもほぼ同様な傾向を示す。一方、J油は大気圧でHRC42といわゆる不完全焼入れの状態であるが、圧力の低下とともに徐々に硬さを増し、6.08×10^4Paから5.07×10^3Paのかなり広い圧力範囲でHRC 60以上の硬さを示すが、それ以下の圧力ではやはり硬さを急速に減じている。K油においてもJ油と全く同様な結果である。このようなH～Kの各鉱油での焼入硬さの変化は、H油とI油、J油とK油での二群の類似した挙動に大別できる。このことは前節でも指摘したようにH油とI油、J油とK油の諸性質が互いに類似していることに関連しているものと思われる。

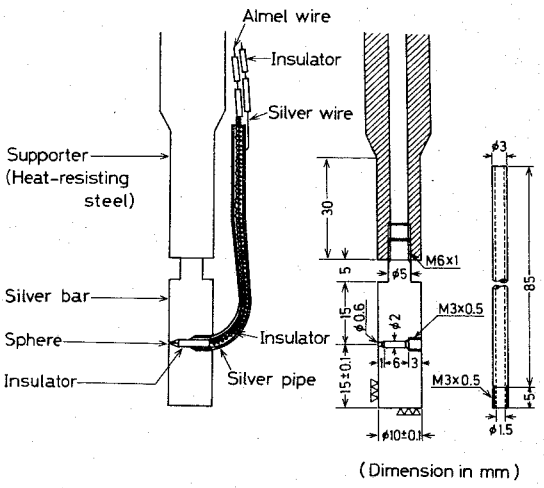


Fig. 3 Details of a silver specimen (JIS K 2242).

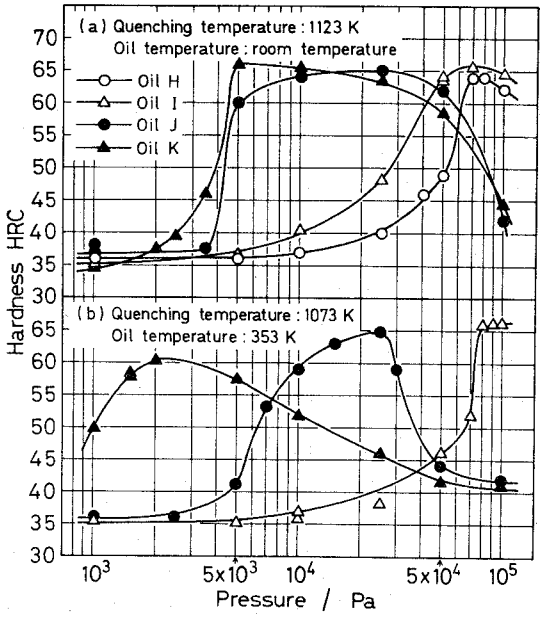


Fig. 4 Changes in hardness with pressure on quenching. SK 5 was quenched in mineral oils.

Fig. 4(b)は油温を353Kとして1073Kから焼入れしたときの結果である。Fig. 4(a)と比較すると、I油は高い焼入硬さを得る圧力範囲は狭くなっている。すでに大気圧下でHRC66と、SK5としては完全焼入れの状態にあり[(3)]、減圧してもそれ以上の増加は認められない。これに対して、J油とK油は大気圧下で不完全焼

入れであるため、圧力の低下とともに硬さは上昇し、それぞれ 2.53×10^4、2.03×10^3 Pa で最大硬さ HRC 64.5、60.5 を示す。ただし、その値は油温が常温の場合より小さいが、それは焼入温度が低いことに基因して試片の焼入性が減少しているためと考えられる。いずれにしろ、焼入時の圧力が減少することによって焼入硬さは上昇する。このことは減圧によって焼入油の冷却能が増大したことを示唆している。

ところで、硬さが一度増加した後に減少するときの圧力において、大気圧での焼入硬さと同じ硬さが得られる圧力を臨界圧力と呼ぶことにすると[4]、これは真空熱処理用焼入油としての適性を評価するための一つの尺度となりうる。すなわち、大気圧での焼入硬さが高く、臨界圧力の低い焼入油は少なくとも焼入硬化という点では真空熱処理に適した焼入油と言える。もちろん、臨界圧力は試片の焼入性によっても異なるから、それを一義的な尺度とするためには試片の材質、寸法、形状、焼入温度ならびに保持時間を特定しておく必要がある。さて、焼入温度が 1123 K で油温が常温のときの臨界圧力は H 油で 6.28×10^4 Pa、I 油では 5.47×10^4 Pa であるのに対して、J 油と K 油ではそれぞれ 3.95×10^3、3.24×10^3 Pa とはるかに低い値を示す。この傾向は焼入温度が 1073 K、油温が 353 K の場合でも変わることはなく、I、J、K の各油で 8.11×10^4、5.27×10^3、7.09×10^2 Pa であり、粘度や引火点の高い油ほど臨界圧力は低い。

(2) 焼入冷却能に及ぼす焼入時の圧力の影響

圧力による冷却曲線の変化を Fig. 5 に示す。一般に焼入冷却過程は(i)初期急冷段階、(ii)蒸気膜段階、(iii)沸騰段階、(iv)対流段階の四つの段階から構成されている[5]。減圧下では蒸気膜段階が延長し、特性温度が低下すると同時に、沸騰段階がより低温まで現れるようになる。冷却速度を大きくすることにのみ注目すると、特性温度が高く、沸

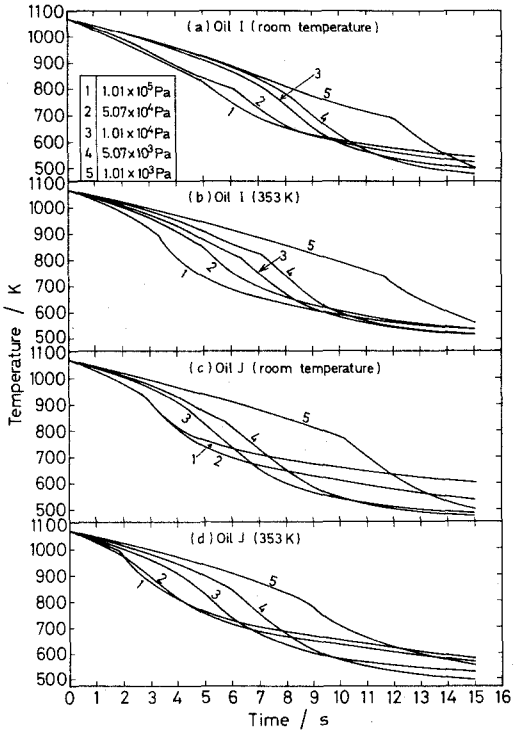


Fig. 5 Changes in cooling curves with pressure on quenching.

騰段階が低温まで現れることが必要である。減圧下においては特性温度は低下するものの、沸騰段階が低温まで及ぶことによって、全体として冷却速度は大きくなっている。このことは、減圧により沸点が降下することに基因することは明白である。いま353KのJ油について、1073Kから各到達温度までの冷却時間を圧力に対して整理してみるとFig. 6のようになる。673K以下では大気圧よりも冷却時間が短くなる圧力範囲が存在している。ただしマルテンサイト変態による硬化を考察する場合、すべての温度区間での冷却速度を考慮することは必ずしも必要ではない[(6)]。Fig. 6とFig. 4(b)との対応から判断すると、673Kまでの冷却時間を取り上げればよいと考えられる。そこで、以下では焼入油の冷却能を(i)蒸気膜存続時間、(ii)特性温度、(iii)1073Kから673Kまでの冷却時間の各要素に分けて考えることにする。

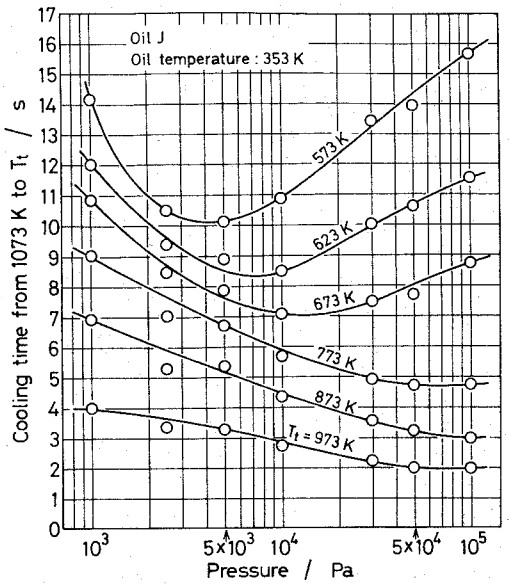


Fig. 6 Changes in cooling time from 1073 K to terminal temperature Tt with pressure on quenching.

Fig. 7とFig. 8にそれぞれ油温が常温と353Kのときの蒸気膜存続時間と特性温

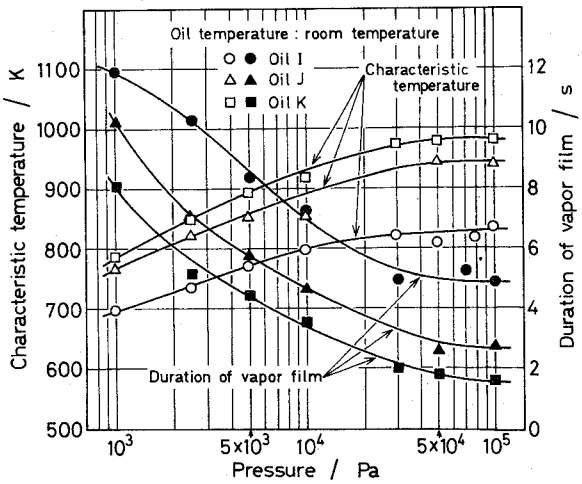


Fig. 7 Changes in characteristic temperature and duration of vapor film with pressure on quenching.

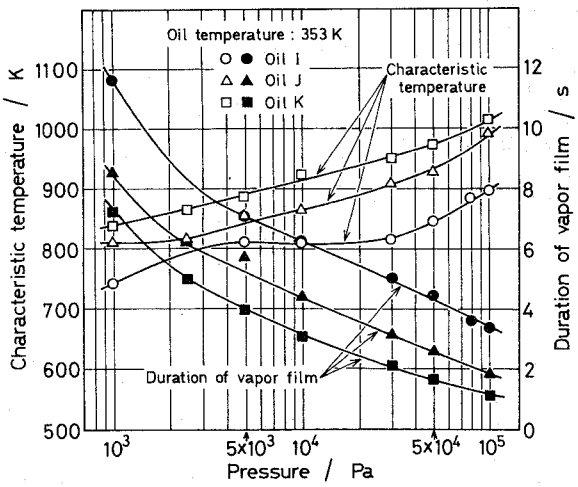


Fig. 8 Changes in characteristic temperature and duration of vapor film with pressure on quenching.

度の変化を示す。油温に関係なく、いずれの油も圧力が低下するにしたがって蒸気膜存続時間は延長し、特性温度は低下している。また各々の油を比較すると、すべての圧力でI、J、K油と粘度が高くなる順に蒸気膜存続時間は短く、かつ特性温度は高くなる。すなわち、多賀谷と田村[7]が大気圧下での焼入れにおいて指摘した関係が減圧下でもそのまま成立している。

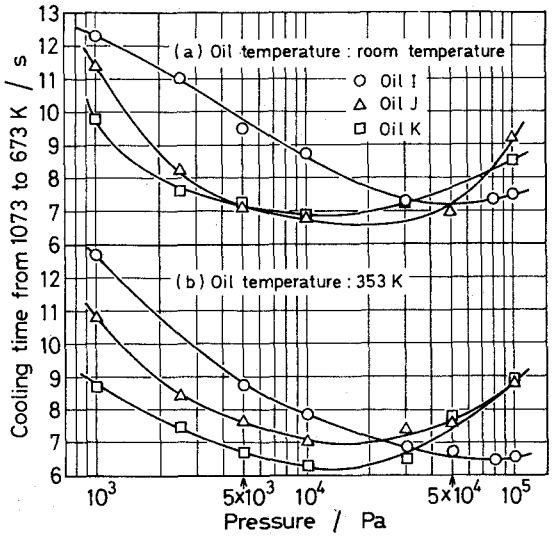


Fig. 9 Changes in cooling time from 1073 to 673 K with pressure on quenching.

一方、Fig. 9 (a)、(b)にはそれぞれ油温が常温、353Kの場合の1073Kから673Kまでの冷却時間の圧力による変化を示す。まず油温が常温のとき、大気圧ではI、J、K油の順に冷却時間が短いが、これはFig. 4 (a)の焼入硬さの順序と良く一致する。また大気圧よりも冷却時間の短い圧力範囲が存在し、その範囲はI油よりもJ油とK油の方が広い。このことも硬さの変化と良く対応している。さらにJ油とK油での冷却時間が一致する8.11×10^4Pa付近では焼入硬さもほぼ一致している。同様にI油とJ油、I油とK油での冷却時間が一致する5.07×1.0^4、4.05×10^4Paでもそれぞれ硬さが一致している。しかしながら、5×10^3Pa以下の圧力になると冷却時間と硬さの対応が認められなくなる。同様なことは油温が353Kの場合についても言える（Fig. 4(b)、Fig. 9(b)参照）。鋼の焼入硬化においてはマルテンサイト変態による硬化を前提として連続冷却変態曲線の鼻の位置を考慮して約670Kまでを急冷する必要があるとされているが、実際にはそれ以下の低温部での冷却速度も大きな役割を果たすことが指摘されている[8][9]。その意味では、沸騰段階が低温にまで及ぶような低圧下における硬化挙動を673Kまでの冷却時間のみで説明するにはもともと無理があるのかも知れない。ただ実際的な立場からすると、減圧下での焼入れとは言っても鋼材が油中に浸漬されるのは比較的大気圧に近い圧力（5×10^4Pa以上）であるから、冷却能を評価するのに673Kまでの冷却秒数もかなり重要な因子であることには間違いない。

(3) 臨界圧力と引火点の関係

Fig. 10にH～K油について臨界圧力と引火点の関係を示す。いずれの焼入条件で求めた臨界圧力も引火点が高い油ほど低い値を示しているが、焼入温度が高い方が全体的に低く、また焼入温度が同じ場合には油温が高い方が低い臨界圧力となっている。ここで焼入温度は鋼材の焼入性、油温は焼入油の冷却能に関連するものである。すなわち臨界圧力は鋼材の種類、寸法、形状、焼入温度および焼入油の温度、撹拌状態などを指定することによってはじめて固有の意味を持ってくる。

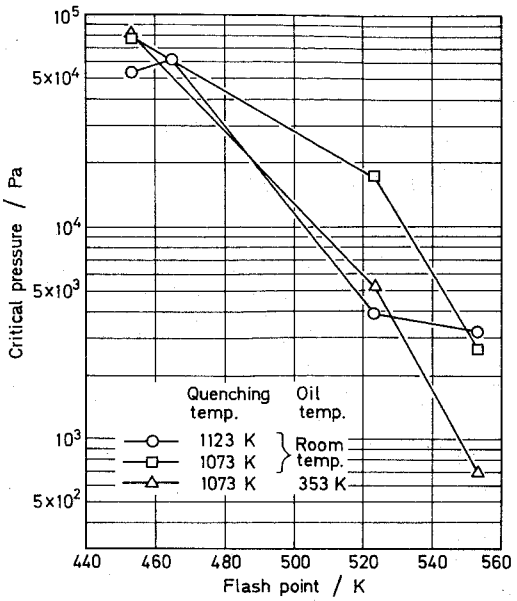


Fig.10 Relation between the critical pressure and flash point of mineral oil.

ところでFig. 10の結果について、引火点が高い（低い）油は蒸気圧が低い（高い）ということに注目して考察を行ってみる。いま油温がTの焼入油の大気圧P_Aにおける蒸気圧をP_{VA}、ある圧力P_Eにおける蒸気圧をP_{VE}とすると、次の関係式が成り立つ[10]。

$$\ln(P_{VE}/P_{VA}) = V_l(P_E - P_A)/RT \qquad (1)$$

ここにV_lは油のモル容積、Rは気体定数である。したがって二つの油i、jを考え、それに関することを添字i、jを付して表すことにし、また鉱油のV_lは種類によってそれほど大きくは異ならないから、$V_{l_i} = V_{l_j}$と仮定すると、式(1)から次式が得られる。

$$\ln(P_{VE_i}/P_{VA_i}) = V_l(P_E - P_A)/RT = \ln(P_{VE_j}/P_{VA_j}) \qquad (2)$$

ここでi油の引火点がj油よりも低いとすると$P_{VA_i} > P_{VA_j}$であるから、式(2)より$P_{VE_i} > P_{VE_j}$となる。さらに多くの油について、同一温度であればかなりの温度範囲にわたって蒸気圧の大小関係（ここでは$P_{VA_i} > P_{VA_j}$）が維持されることが確かめられている[11]。したがって、i油とj油において、減圧は沸点と特性温度を引き下げるが、その場合、同一圧力ではいずれも引火点の低いi油が低くなることが予測される。事実、Fig. 5、Fig. 7およびFig. 8の結果はその予測が正しいことを裏付け

ている（引火点はＩ油＜Ｊ油＜Ｋ油の順である）。 ところで、減圧は沸点の低下、すなわち沸騰段階の低温への拡張によって冷却速度を増大させ、硬化に寄与するが、一方では特性温度の低下を通じてパーライト変態の開始を招き、硬化を阻害する。とくに後者の効果はもともと特性温度の低い、つまり引火点の低い油では減圧の早い時期に現れるであろう。逆に特性温度が高い、つまり引火点の高い油ではかなり減圧しないとその効果は現れず、むしろそれまでは前者の効果、すなわち冷却速度の増大による硬化が促進されると考えられる。

以上のことから引火点の低い焼入油では臨界圧力が高く、引火点の高い焼入油では臨界圧力が低いという関係が説明できる。

(4) 臨界圧力とＨ値の関係

焼入油の冷却能は焼入強烈度Ｈ値で評価されることが多い。そこで、臨界圧力とＨ値の関係を調べたところFig. 11に示す結果を得た。いずれの焼入条件においても、Ｈ値が高いほど臨界圧力は高い値を示している。いま臨界圧力と引火点の間には引火点が低いほど臨界圧力は高いという関係が得られている（Fig. 10）。一方、引火点とＨ値の間には、引火点が約390～570Ｋの範囲で、引火点が低いほどＨ値は高いという関係が知られている[12]。これら二つの実験事実を結びつけることによって、Ｈ値が高い焼入油ほど臨界圧力は高いという結果が理解できる。

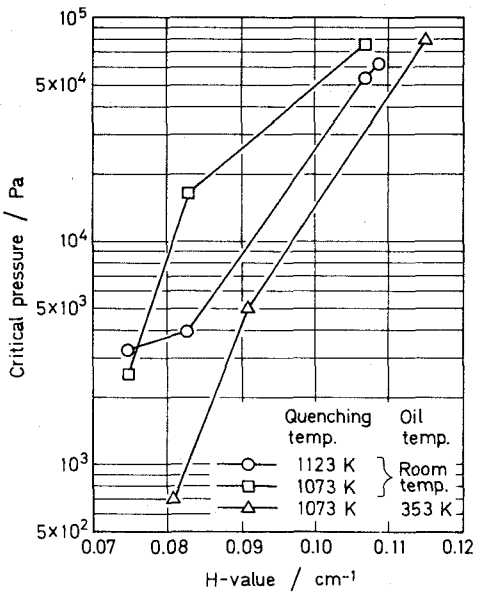


Fig.11 Relation between the critical pressure and H-value of mineral oil.

4. 結　　言

真空油焼入れにおける鋼の焼入冷却挙動を明らかにすることを目的として、減圧下（10^3～10^5 Pa）での焼入硬さおよび焼入冷却曲線の測定を行うとともに、その結果を検討し以下の知見を得た。

(1) 大気圧から減圧するにしたがって、焼入硬さは上昇し、極大を示した後に減

少する。大気圧での焼入硬さと同じ硬さを得る最低の圧力（臨界圧力と呼ぶ）は真空熱処理用焼入油としての適性を評価するための有力な尺度となりうる。真空熱処理用焼入油としては大気圧での焼入硬さが高く、かつ臨界焼入温度の低い焼入油が望ましい。

(2) 減圧下では蒸気膜存続時間は延長し、特性温度は低下する。また沸騰段階はより低温まで現れる。これらの傾向は減圧とともに顕著となる。その結果、鋼の焼入硬化における急冷必要温度区間での冷却速度が大気圧よりも大きくなるような圧力が存在する。このことが減圧下で極大硬さを得ること、ならびに臨界圧力が存在することの理由である。

(3) 鉱油の場合、引火点の高い油ほど臨界圧力は低い。この関係は油の蒸気圧に注目することによって説明できる。

文　献

(1) H.F. Brennan：Metallurgia, **79**（1971）, 32.

(2) 田村今男：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究,（1958）.

(3) 日本鉄鋼協会編：鋼の熱処理, 丸善,（1969）, p. 15.

(4) 中村　衛, 綱沢栄二, 山中久彦：大阪府立工業奨励館報告, **54**（1971）, 32.

(5) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, B－**15**（1951）, 538.

(6) 岡田敏雄, 福原和人, 清水信善, 福田省夫, 田村今男：熱処理, **22**（1982）, 85.

(7) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, B－**15**（1951）, 589.

(8) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **20**（1956）, 428.

(9) F.W. Jones and W. I. Pumphrey：J. Iron and Steel Inst., **156**（1947）, 37.

(10) W. J. Moore 著, 藤代亮一訳：新物理化学(上), 東京化学同人,（1968）, p. 109.

(11) 石井　博, 中山勝矢：真空, **1**（1959）, 222.

(12) 多賀谷正義, 田村今男：日本金属学会誌, **20**（1956）, 480.

付　録　Ⅲ
減圧下における真空熱処理用焼入油の焼入冷却能

1. 緒　言

真空焼入れは光輝焼入れにおける加熱雰囲気に真空を利用した焼入法であると考えてよい。したがって真空熱処理用焼入冷却剤は光輝焼入用焼入冷却剤としての性能を有していなければならない。すでに本文の第４章において、光輝性の点からみた焼入冷却剤としては焼入油がもっとも適していることを明らかにした。しかし真空熱処理用焼入油と言えども冷却能が重要な因子であることは当然のことであり、それが具備すべき性質のうち、単なる光輝焼入油と根本的に異なる点は、その冷却能が減圧下においても優れたものでなくてはならないということである。

付録Ⅱでは、粘度および引火点の異なる数種の鉱油について、減圧下における鋼の焼入硬化挙動をその焼入冷却挙動と関連づけて解明するとともに、真空熱処理用焼入油を焼入冷却能の観点から評価するための尺度（臨界圧力）を与えた。ここでは、それに引き続き、現在市販されている真空熱理用焼入油について検討を加え、その焼入冷却特性を明らかにしようとした。

2. 実験方法

種々の減圧下における焼入硬さおよび焼入冷却曲線の測定を行ったが、用いた試料（ＳＫ５）の化学組成、試片の寸法、形状ならびに各測定の詳細はすべて付録Ⅱの２節に述べた通りである。ただし、試料の前処理は 1073K－1.8 ks －1.33 Pa の焼なましのみとし、その組織はフェライトと球状炭化物である。

焼入油は真空熱処理用に開発されたもので、Table 4・3 のＡ～Ｆの各油である。Fig.1 にＪＩＳ Ｋ 2242の銀試片法で測定したそれらの冷却曲線を示す。 Ａ油、Ｃ油およびＦ油は国内品、Ｂ油、Ｄ油およびＥ油は国外品である。また比較のため Table 10・1 および Table 10・2に示した普通焼入油Ｉも用いた。

3. 実験結果および考察

(1) 焼入硬さに及ぼす焼入時の圧力の影響

Fig. 2 にＳＫ５を 1073Kで 0.6 ks 加熱後、種々の圧力下で焼入れしたときの硬さ

の変化を示す。変化の傾向としては二つの型がある。一つは減圧とともに焼入硬さが一度上昇し、最大硬さを示した後に減少していく場合と、もう一つはある圧力までは大気圧での硬さとほとんど同じで、その後急速に減少していく場合である。前者の傾向はすでに鉱油においても認められた型であり（付録IIのFig. 4参照）、ここでは油温が常温の場合（Fig.2(a)）のA、D、Fの各油、ならびに353Kの場合（Fig.2(b)）のA油およびD油がこれに相当する。Fig. 1中に示したH値と照らし合わせてみると、このような傾向は相対的にH値が小さい焼入油に現れていることがわかる。これに対してH値の高い油では減圧しても硬さ上昇のない、いわゆる後者の型を示す。臨界圧力は後者の型のB油、C油およびE油において低い。

(2) 焼入冷却能に及ぼす焼入時の圧力の影響

銀円柱（φ10×30㎜）の表面部にアルメルークロメルのシース熱電対（外径3㎜－内径1.5㎜、ステンレス鋼製）を取り付けた試片を、1073Kから種々の圧力下で焼入れしたときの冷却曲線の一例として、常温および353

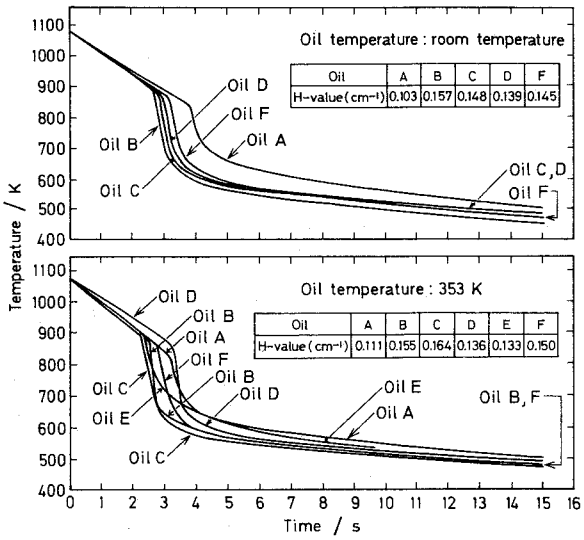


Fig. 1 Cooling curves of a silver specimen in vacuum quenching oils A, B, C, D, E, and F shown in Table 4・3.

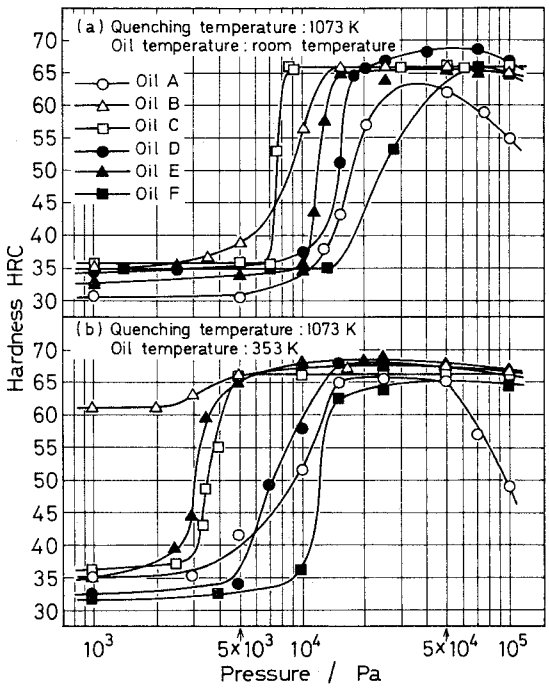


Fig.2 Changes in hardness with pressure on quenching. SK 5 was quenched in vacuum quenching oils.

KのC油について示したのがFig. 3である。鉱油の場合（付録IIのFig. 5）と同様、減圧するにしたがって特性温度は低下し、蒸気膜存続時間も延長していく。ところがその一方では、沸点の低下に基因して、冷却速度のもっとも大きい沸騰段階がより低温まで現れるようになる。そのため、ある到達温度までの冷却時間が結果的には短かくなるような圧力範囲が存在する。すでに指摘したように、本実験の冷却曲線測定用試片では到達温度として673Kを選んだときの冷却時間がSK5の焼入硬さともっとも良い対応を示す（付録IIの3節(2)項）。そのことは、ここでの真空熱処理用焼入油についても妥当性のあることが確かめられた。そこで各冷却特性値として特性温度、蒸気膜存続時間、および673Kまでの冷却時間を取り上げて、それらの圧力による変化の一例としてC油について示したのがFig. 4である。減圧することによって特性温度の低下および蒸気膜時間の延長がそれほど著しくなく、一方では冷却時間が短縮化され、結局、全体としての冷却能が増大する圧力範囲が存在することは明白である。そしてそのことが臨界圧力なるものが存在する理由にほかならない。なお各冷却特性値の変化が鋼の硬化挙動において果たす役割については、付録IIの3節(2)項および(3)項に述べたと全く同様である。

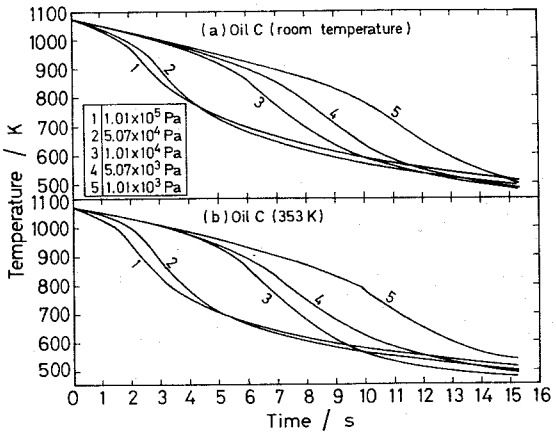


Fig. 3 Changes in cooling curves with pressure on quenching.

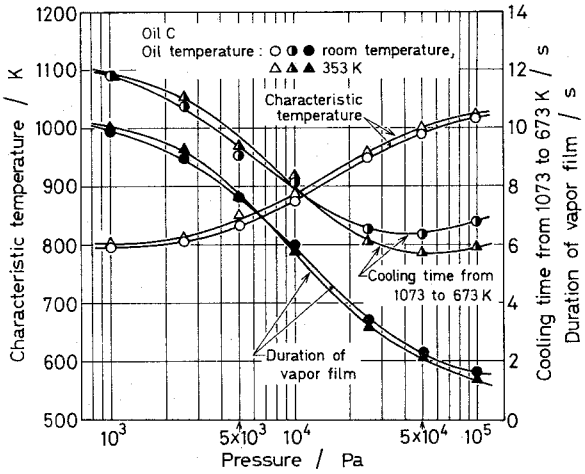


Fig.4 Changes in characteristic temperature, cooling time from 1073 to 673 K, and duration of vapor film with pressure on quenching.

さてFig. 2の焼入硬さと焼入時の圧力との関係において、大気圧から減圧していくにしたがい、H値が小さい焼入油では硬さの上昇が見られるのに対して、H値が

大きい焼入油ではある圧力までは一定の硬さで、それ以下の圧力になると急速に減少していく傾向があることを指摘した。そのことは次のように説明できる。すなわち、減圧することによって大気圧下におけるよりも冷却能が増大することは、多くの焼入油において成り立つ事実であると思われるが、すでに大気圧下で臨界冷却速度以上の冷却速度を持つH値の大きい焼入油では、減圧することによりそれ以上に冷却速度が増したとしても、もはや硬さの上昇には寄与しないわけである。これに対して臨界冷却速度以下のH値の小さい焼入油では、減圧による冷却速度の増加が硬さの上昇として現れることになる。もちろん、極度の減圧下では冷却速度が著しく減少し、硬さの低下につながることはいずれの焼入油においても同じである。

(3) 真空熱処理用焼入油と普通焼入油および鉱油の比較

Fig. 5 は焼入時の圧力による焼入硬さの変化をそれぞれの油について比較したものである。普通焼入油Ｉは大気圧においてHRC 67.0 とほぼ完全焼入れの状態にあり、7×10^4 Pa 付近まではほとんどその硬さを保っている。しかしそれ以下に減圧すると急速に硬さを減じ、いわゆる不完全焼入れの状態となる。逆に鉱油Ｊの場合は大気圧では不完全焼入れであるが、減圧するにしたがって徐々に硬さを増し、2.53×10^4Pa で最大硬さ HRC 65.0 となる。ただし、そのような完全焼入れの状態が得られる圧力範囲は非常に狭い。そしてそれより低圧側では再び焼きが入らなくなる。もちろん、鉱油Ｊは比較的粘度が高い場合であって、それより粘度が低い鉱油ではむしろ普通焼入油Ｉに近い結果を示す（付録ⅡのFig. 4 参照）。一方、これらの油に対して真空熱処理用焼入油では大気圧以下の広い範囲で十分な焼入硬さが得られている。

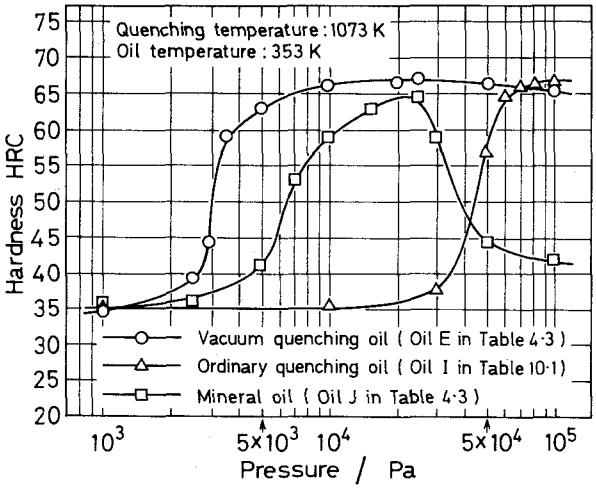


Fig. 5 Comparison of hardness of SK 5 quenched in vacuum quenching oil, ordinary quenching oil, and mineral oil.

Fig. 6 は Fig. 5 に対応して各油の諸冷却特性値を比較したものである。焼入冷却能の増大にのみ注目した場合、特性温度が高く、蒸気存続時間および各到達温度

（ここでは673K）までの冷却時間が短かい油ほど好ましい。Fig. 6を見ると特性温度は真空熱処理用焼入油Eがすべての圧力において普通焼入油Iおよび鉱油Jよりも高い値を示す。また普通焼入油Iの特性温度は鉱油Jに比べて大気圧側で高く、低圧側で低い。このことは焼入硬さの変化と良く対応している（Fig. 5参照）。蒸気膜存続時間については、大気圧から10^4Paまでは真空熱処理用焼入油、それ以下では鉱油がもっとも短かく、普通焼入油はすべての圧力でそれらよりも長い。実際に焼入れが行われる圧力範囲が5×10^4 Pa以上であることを考慮すると、蒸気膜存続時間の点でも真空熱処理用焼入油がもっとも有利である。673Kまでの冷却時間については、普通焼入油では減圧しても大気圧下のときよりも短かくなることはなく、減圧するとともに延長していくのみである。鉱油においては、大気圧下では他の二者よりも長いが、減圧するにしたがって減少し、10^4Pa付近でもっとも短かくなる。ただし、この圧力ではすでに特性温度はかなり低下し、蒸気膜存続時間も延長しているため、焼入硬さは不完全である。むしろそれらの冷却特性値の劣化がそれほど著しくはなく、かつ冷却時間も比較的短かい2.53×10^4Paで最大硬さを得ている。これらに対して、真空熱処理用焼入油では10^4Paまでは大気圧下におけるよりも冷却時間は短かく、その圧力範囲では比較的に特性温度が高く、かつ蒸気膜存続時間も短かい。減圧下でのこのような安定した冷却能を反映して、その焼入硬さもかなりの低圧まで十分な値を維持している。

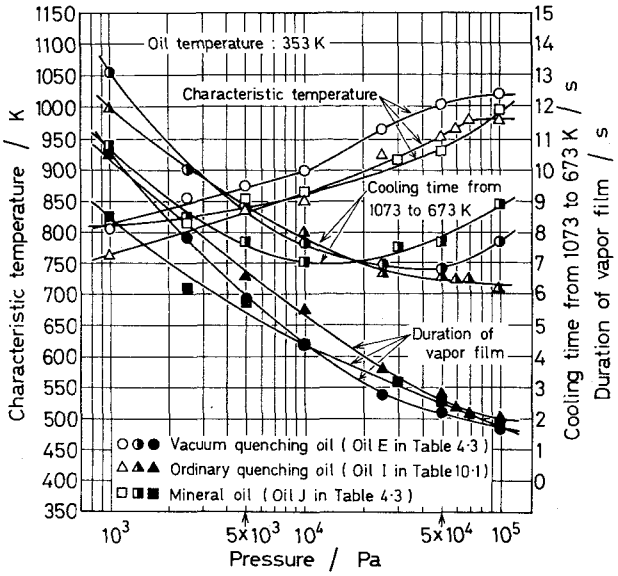


Fig. 6 Comparison of cooling characteristics of vacuum quenching oil, ordinary quenching oil, and mineral oil.

(4) 臨界圧力と引火点およびH値との関係

Fig. 7に臨界圧力と焼入油の引火点およびH値との関係を示す。付録Ⅱ・3節の(3)項と(4)項でも述べたように、鉱油の場合は引火点が高いほど、あるいはH値が小

さいほど臨界圧力は低いといった明瞭な相関性が存在した。しかし、真空熱処理用焼入油ではそのような関係は全く見出だせず、しいて言えば、H値との間にむしろ鉱油とは逆のH値が高いと臨界圧力は低いという非常に弱い相関性を指摘できる程度である。鉱油においては、その関係を蒸気圧に注目し、引火点と蒸気圧および蒸気圧と臨界圧力の関係、あるいは引火点とH値の関係を把握することによって説明することができた。しかしながら、真空熱処理用焼入油は鉱油をベースとして、それに焼入冷却能、耐久性および光輝性などの向上を目的とした種々の添加剤が加えられており、蒸気圧と引火点などの諸性質との間の相関性が失われたために、Fig. 7のような結果を得たものと思われる。

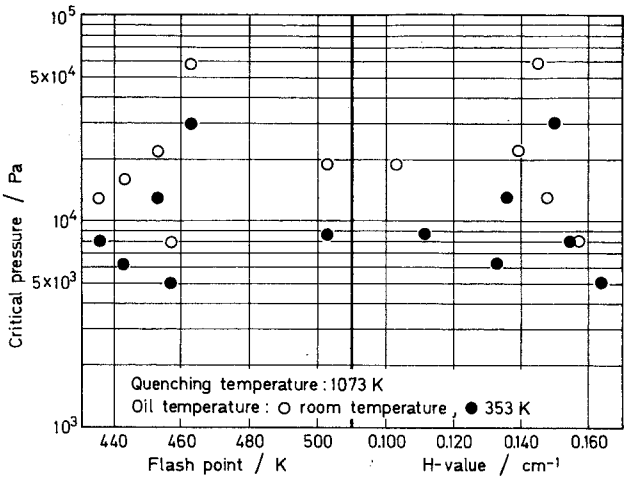


Fig. 7 Relations between the critical pressure and flash point as well as between the ctitical pressure and H-value of vacuum quenching oil.

4. 結　言

市販の真空熱処理用焼入油について、減圧下におけるそれらの焼入冷却特性を調べるとともに、普通焼入油および鉱油との比較を行い、以下の知見を得た。

(1) 焼入時の圧力による焼入硬さの変化には二つの傾向が認められた。一つは、減圧することによって硬さが大気圧下での値よりも増加する場合と、もう一つは、ある圧力まではほとんど一定の硬さを示す場合である。前者はH値が小さい焼入油、後者は大きい焼入油において見られた。

(2) 真空熱処理用焼入油は普通焼入油および鉱油に比べて減圧下の広い圧力範囲で良好な焼入冷却能を有し、安定した焼入硬さを得ることができる。

(3) 真空熱処理用焼入油における臨界圧力と引火点ならびにH値との間には、鉱油で認められたような一定の関係は存在しない。

謝　　辞

本論文をまとめるに当たり、終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜わった大阪大学工学部 堀 茂徳教授に心から御礼を申し上げます。また、種々なる御助言、御指示を賜わった大阪大学工学部近江宗一教授、山根寿己教授ならびに長谷川嘉雄教授に深く感謝いたします。

また、本研究は大阪府立工業技術研究所金属部長、山中久彦博士の御指導のもとで行ったものであり、長期間にわたる御教示と御鞭撻に謝意を表します。

なお、種々の形で御援助いただいた当研究所の各位に御礼を申し上げます。