HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	焼結鉄による自己浸炭現象の実証
Author(s)	相馬, 詢; 大内, 和也
Citation	北海道大學工學部研究報告, 135, 33-41
Issue Date	1987-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42032
Type	departmental bulletin paper
File Information	135_33-42.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第135号（昭和62年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 135 (1987)

焼結鉄による自己浸炭現象の実証

相馬　詢*　大内　和也**

（昭和61年12月27日受理）

Substantiation of Self-Carburizing Phenomenon by Sintered Iron

Makoto SOHMA, Kazuya ÔUCHI
(Received December 27, 1986)

Abstract

One of the authors proposed a growth theory by self-carburizing phenomenon for the growth theory in oxidizing atmosphere where a large growth occurred and the prospect of explaining many complicated growth phenomena consistently by this theory was obtained. In this paper, a model experiment was achieved to substantiate the theory directly.

A sintered iron with carbon displaced in its cavities in vacuo was heated in the oxygen reduced air and then quenched. The hardness showed a remarkable increase near the surface with a martensitic structure. This hardening was considered to be attributable only to the self-carburizing phenomenon, because there was no carbonaceous gas in the atmosphere surrounding the specimen. Therefore the growth theory by self-carburizing phenomenon was substantiated clearly. Furthermore this phenomenon was considered to be a new method of surface hardening for sintered irons and steels.

1. 緒　　言

鋳鉄を高温で繰り返し加熱した場合に生じる体積の不可逆膨張が生長現象で，繰り返しの増大とともに材質が脆弱になる。[1] その原因には酸化説，黒鉛化説，亀裂説等[2~5]が唱えられたが，なかでも酸化説[2]が有力であった。しかし，この理論は真空中など酸化の影響のない場合，球状黒鉛鋳鉄のように雰囲気の影響を受けにくい鋳鉄の場合には適用できない。[6~7] さらに長岡は空気中での加熱繰り返しによるオーステナイト域の生長と，変態域の生長の加熱回数による生長率の変化を測定して，酸化説では A_1 変態域の生長の減少と顕微鏡組織の変化を説明することができないとし，理論的不備を指摘した。[8]

しかし，酸化説が理論的に不備であるとしても酸化性雰囲気中における生長が著しいのは確かである。[9] また，CO中における生長では鋳鉄の内部で浸炭とともに酸化も生ずる[10]ことなどから，一概に酸化説を否定することができない。一方，Grant[11]は酸化性雰囲気には生長に対して促進と抑制の二重作用があることを唱え，生長に及ぼす酸化性雰囲気がいかに複雑であるかを示

* 機械工学第二学科　機械材料学講座
** 日立粉末冶金㈱

した。従って，酸化性雰囲気の影響が解明されなければ生長理論を確立し，生長性の評価及び耐熱鋳鉄開発の基礎を築くことができない。

酸化性雰囲気の生長に及ぼす影響を調べた従来の研究の多くは，空気中で鋳鉄を繰り返し加熱し，生長量，重量の測定，組織の観察等を行って，真空中や不活性ガス中における結果と比較して酸化説を主張するものであった。[12] これに対して著者の一人は Outerbridge[13] が土間において湯を注ぎ加熱した鋳鉄の大きな生長，Grant と Rocquet が別々に行った高真空における生長実験にあらわれた生長量の数倍の差[14]，球状黒鉛鋳鉄の生長が大気中よりアルゴンや真空中の方が大きい結果を得た椙山らの研究[15] 等に興味ある共通の事実を見出し，酸化性雰囲気の影響について新たな見解を確立する試みを行った。その結果，前報[10] における CO の効果からの類推により，雰囲気中の酸素と鋳鉄の黒鉛との反応により作られる浸炭性ガスの作用に注目した。そして種々の独創的実験を行ない[16~18]，鋳鉄の生長に及ぼす加熱雰囲気の影響は自己浸炭現象で統一的に説明が可能であることを提唱した。[19]

自己浸炭現象は前述の通り CO 中の生長実験から着想されたもので，その機構は次の如くである。すなわち，鋳鉄が黒鉛の不可逆移動機構[20] により生長が増大すると，黒鉛周辺がポーラス化して雰囲気の侵入が容易になる。その結果，雰囲気中の酸素と黒鉛が反応して形成された種々の雰囲気の中で浸炭性ガス（CO）から炭素がオーステナイトへ溶解（浸炭）する現象である。自己浸炭によって基質への炭素の溶解が増すならば，冷却時の析出過程における黒鉛の再分布が増加して，生長が促進されると考えられる。

高温で加熱中の鋳鉄内部における自己浸炭現象の直接的実証は困難で，従来は酸化性雰囲気中で加熱した片状黒鉛鋳鉄の顕微鏡組織観察において，試料端部の酸化・脱炭層の直下に存在し，しかもその幅が生長傾向と対応しているパーライトリングが直接実証していると理解しているにすぎない。又，自己浸炭現象が機能するには黒鉛周辺にあらかじめ空孔が形成される必要のあることを，事前に非酸化性雰囲気で生長させた鋳鉄を種々の酸素濃度雰囲気中で加熱した生長実験により理解しているのみである。[17]

従って，本研究では自己浸炭現象の直接的実証を目的として生長した鋳鉄と類似の構造を有する焼結鉄を用いてモデル熱処理実験を行った。すなわち，焼結鉄の空隙部に炭素を置換した後，種々の酸素濃度雰囲気中で加熱した場合に自己浸炭現象が起こることが予想されるので，それを硬さの変化，特に焼入れ硬さと組織変化により確かめ，自己浸炭現象の実在を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 実 験 試 料

実験に使用した試料は低合金焼結鉄（以下，焼結鉄と呼称）で，その化学組成を表 1 に示した。図 1 には焼結したままの顕微鏡組織を示したが，塊状黒色部は空隙，白色の粒状部はフェライト

表 1 焼結鉄の化学組成，%

T.C	G.C	Si	Mn	P	S	Ni
0.025	<0.003	0.01	0.21	0.012	0.012	1.83
Cr	Cu	Mo	V	Al	Mg	
0.04	0.05	0.53	0.01	<0.005	<0.005	

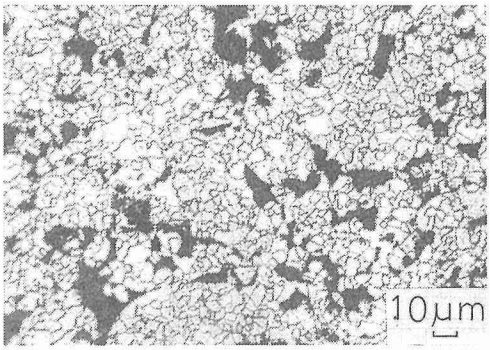

図1　焼結鉄の顕微鏡組織

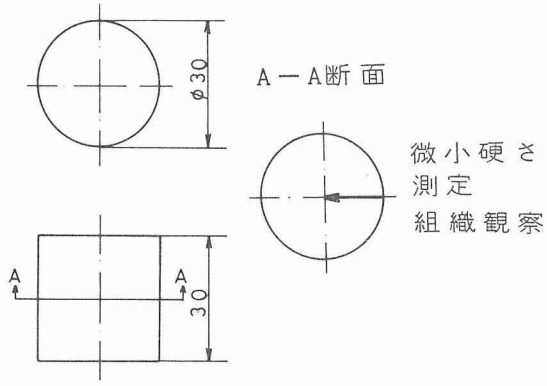

図2　試験片寸法と微小硬さ測定及び組織観察位置

で，パーライトの析出は認められなかった。焼結条件は成形圧力4.2 tf/cm^2，焼結温度1,000℃，保持時間20 min そして焼結雰囲気はアンモニア分解ガスである。焼結したままの素材形状は図2に示す通り，直径30mm，高さ30mm の円柱で，これをそのまま実験に供した。なお，焼結鉄の空隙率は18.2％，密度は6.5 gf/cm^3 である。

2.2　炭素真空置換装置

焼結鉄の空隙部に炭素を入れる方法は真空置換によった。すなわち，図3に示したようにあらかじめ焼結鉄の一方の底面にビニールテープをはり，他面を真空耐圧管（外径40mm，内径17mm）に密着させ，真空ロータリーポンプで真空吸引を20min 間行い，焼結鉄の空隙部をできるだけ真空にした。吸引中の真空度はおおよそ10^{-1} mmHg であった。次に真空吸引を止め，焼結鉄を炭素（平均粒径2 μm）濃度10％のエチルアルコール溶液中に浸した。その際，耐圧管も20mm 程浸した。約20min 浸すと試料が耐圧管から自然に離れ落下した。落下後直ちに試料を取り出し，2日間自然乾燥した後，試料表面上の付着炭素を払い落し，焼入れ実験に供した。

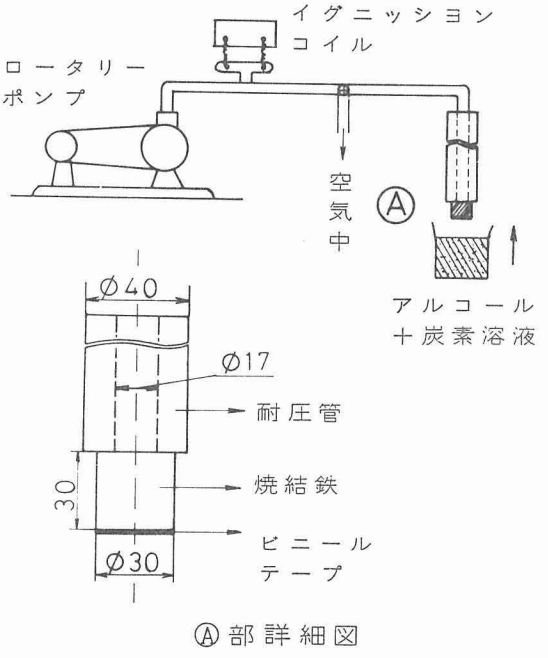

図3　炭素真空置換装置

2.3　焼入れ実験

焼結鉄の空隙部に炭素を真空置換した試料は自家製の縦型管状電気炉の石英管（内径φ36×280 mm）内につるし，種々の酸素濃度雰囲気を送り込んで焼入れ実験を行った。すなわち，あらかじめ所定の酸素濃度雰囲気を送入しながら加熱し，所定の温度に達した電気炉に試料を装入した。そして所定の時間保持加熱した後，氷水中に急冷して，円柱の高さの二分の一における断面について（図2），直径方向の微小硬さ測定，組織観察及び炭素の EPMA 分析を行った。保持加熱条件は種々の予備実験の結果[21]，950℃–15 min，雰囲気酸素濃度0％，2％，4％及び8％と930℃–30 min，酸素濃度6％である。なお，種々の酸素濃度雰囲気は空気を原料ガスとして酸

表2　EPMA 使用条件（日本電子 JXA－50型）

加速電圧	15kV
試料電流	4×10^{-8} A
X線径	1.5μm
C Kα	ニュー ステアレート
線走査速度	0.5μm／s
取出し角	35度

素ポンプ[17]により作製し，石英管内におおよそ50cc/minの割合で送り込んだ。またEPMA分析条件を表2に示した。

3. 実験結果

3.1　微小硬さ分布

図4は種々の条件で加熱焼入れした焼結鉄の試料端部から中心部にわたる微小硬さ断面分布曲線であるが，100μm 毎に測定した硬さ分布巾の上限から30％低い値の曲線である。

焼結のままの硬さは試料の全体にわたってほぼ等しく，平均してHV（マイクロビッカース硬さ）＝90であるが，950℃－15min，酸素濃度0％の条件で加熱，焼入れした場合にはHV＝120に増大した。本研究ではこの値を焼入れ実験の基準とした。

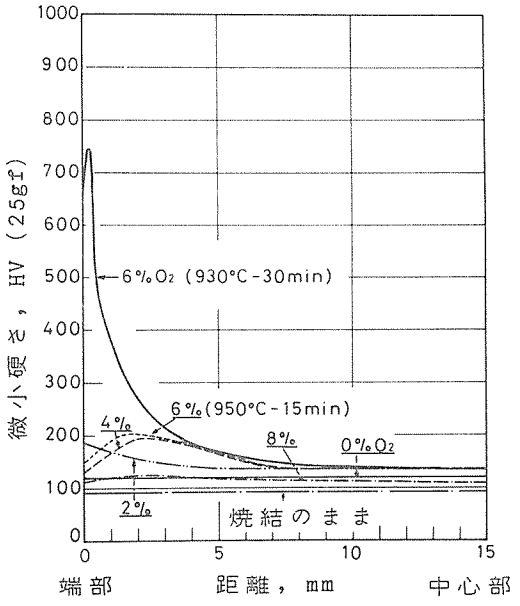

図4　焼結鉄の微小硬さ断面分布曲線

950℃－15minの加熱で酸素濃度を変えると，濃度とともに平均硬さが増大し，4％及び6％では試料端から内側，おおよそ2mm付近に最高硬さ域が生じ，0％より約1.7倍のHV＝200前後に達した。しかし8％では硬化現象が消失し，0％の値にほぼ等しい。次に950℃－15minの加熱条件で硬化傾向が大きい雰囲気酸素濃度6％で，加熱温度を930℃，保持時間を30minに変えて焼入れすると著しい硬化現象が生じた。すなわち，試料端には軟化域が存在するが端から100μm 付近のHVはおおよそ700にも達し，300μm では最高硬さHV＝740になった。その後は中心部に向って次第に低下したが，雰囲気酸素濃度4％及び6％で得られた（950℃－15min）最高硬さHV＝200の領域は端から4mm程内側に移行したので，硬化幅の増大傾向が顕著だった。

3.2　顕微鏡組織

図5は930℃－30min，雰囲気酸素濃度6％で焼入れした焼結鉄の試料端から中心部にわたる連続写真である。試料の端から約200～300μm は黒化度が少し低い領域，その内側約1mmの基質

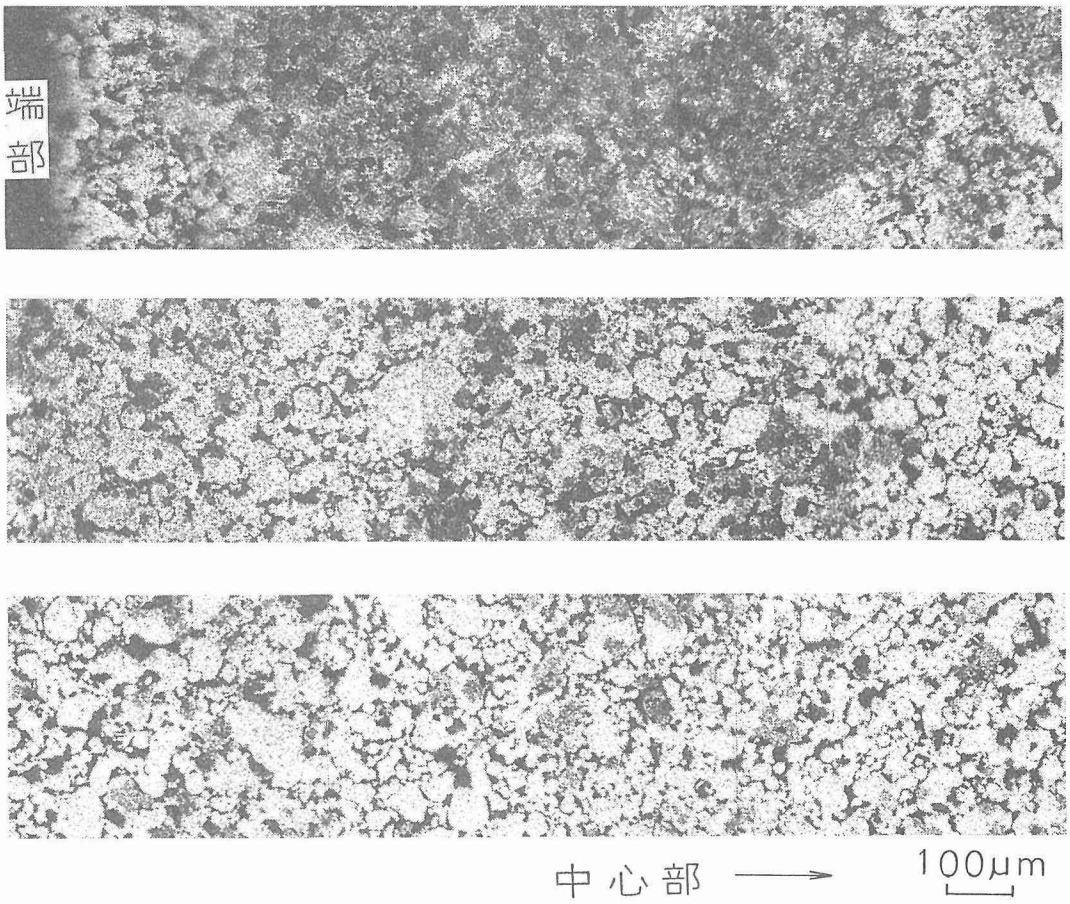

図5　焼結鉄の連続組織変化（930℃−30min，6%O_2）

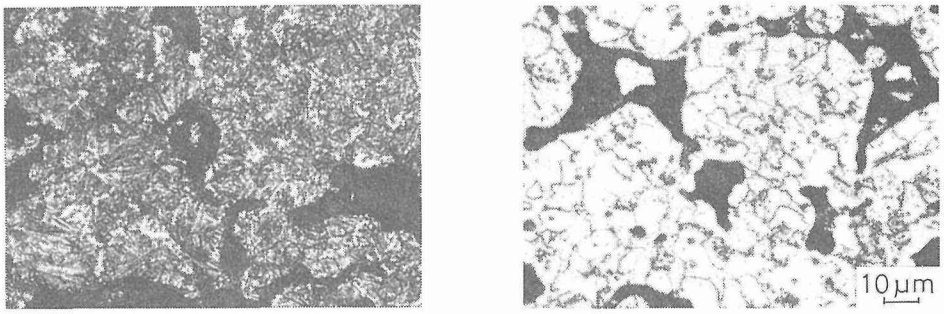

図6　焼結鉄の焼入れ組織（930℃−30min，6%O_2）

の大部分が黒色，それに続く基質はネズミ色そして中心部は白色を呈し，焼結のままに類似している。このような色調の変化は先の硬さ分布曲線に対応している。図6は端付近の黒色部域と中心部を高倍率で観察した結果である。端付近の組織は焼入れ組織に類似し，細かな針状組織が観

察される。微小硬さ HV＝700 は HRC ではおおよそ60であるので，黒色部の組織はマルテンサイトと考えられる。これに対して中心部には焼入れ組織は全く形成されなかったと考えられる。

3.3 EPMA 分析

試料端付近に著しい硬化層が生じた焼入れ焼結鉄（930℃−30min，6％O_2）について基質中の炭素の EPMA 分析を行った。この分析の目的は炭素鋼の硬さ及び焼入れ硬さは炭素量に対応している[22]ので，本焼結鉄の硬化層の炭素量も中心的に比べ高く，硬化の原因を明らかにすることができると考えられたからである。

表２の条件で分析した結果を図７に示した。焼結のままの炭素量は試料の全域にわたり平均して0.025％であるが，これは表１の値と同じである。これに対して炭素を真空置換した焼入れ焼結鉄の炭素量は硬さ曲線に類似し試料端付近で高く，内部に向って減少し，中心部では焼結のままの値に近づいた。しかし硬さの分布曲線に類似はしているが，最大炭素量は0.14％で，焼入れ硬さ及び焼入れ組織から類推できる炭素量に比べて著しく低い。これは試料が多孔質であるので，照射Ｘ線の一部が試料に吸収されて，正確な値を検出できなかったと考えられる。しかし，定性的ではあるが組織及び硬さの変化に対応しているので，自己浸炭現象を実証する有力な結果と理解できる。

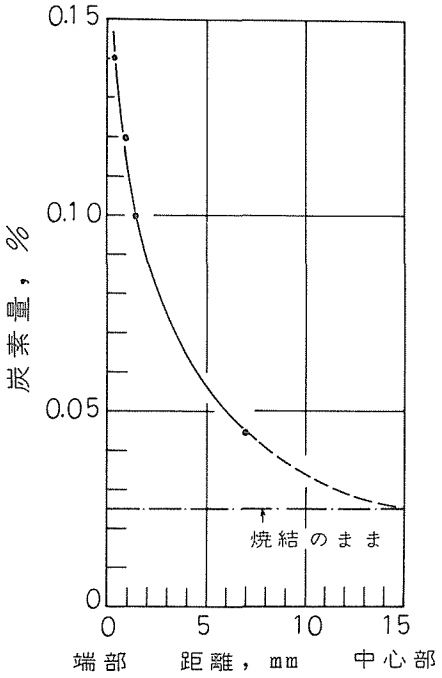

図７ 焼入れ焼結鉄の炭素量
（930℃−30min，6％O_2）

4. 考　　察

酸化性雰囲気である空気中における鋳鉄の生長は著しく，その原因は酸素による内部酸化[2]とされてきた。しかし著者の一人は酸化説に理論的不備が指摘されている[8]ので，炭素の影響を詳細に調べる目的で独創的な方法として雰囲気中の酸素濃度を種々に変えて生長実験を行った。その結果，内部酸化が殆んど認められない低酸素濃度域（４～６％）での生長増大傾向が著しいことを見出し，新たな生長理論，すなわち自己浸炭による生長促進機構を提唱した。[17)19)]

この理論は図８に示した通り鋳鉄表面の酸化・脱炭が著しい領域より内側で酸素の影響が低下した基質中のポーラス化な黒鉛周辺に侵入した酸素と黒鉛との反応とにより浸炭性ガスが形成され，その雰囲気からオーステナイト域へ炭素が溶解し，生長が増大するという概念である。

自己浸炭現象の実証については種々の試みがなされてきた。[23~25)] その中で生長鋳鉄と類似の構造を有する焼結鋼を製造する際炭素を３％程含有させて焼結した含黒鉛焼結鋼について，生長実験と同じ種々の酸素濃度雰囲気中で加熱・焼入れを行った実験が注目される。その結果は，酸素濃度10％以下で試料端付近におおよそ２mm にわたって硬化層が形成され，ビッカース硬さが400～500にも達するとともに，組織は鋼を焼入れした場合に類似していた。[21)] しかし焼入れ前の焼結鋼には焼結時に生成したパーライトが基質中の各所にすでに析出していたので，硬化の原

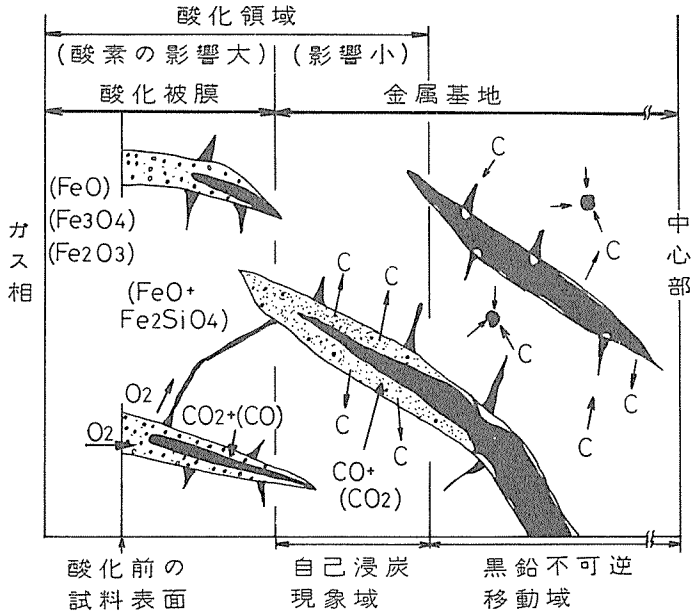

図8　自己浸炭現象模式図（片状黒鉛鋳鉄）

因は単にオーステナイトの急冷によるのか，あるいは自己浸炭現象によるのかを判定することができなかった。そこで本研究では黒鉛を含まない焼結鉄を製造した後，空隙部に炭素を真空置換して焼入れ実験に供した結果，試料端付近にHV＝700にも及ぶ硬化層を見出すとともに，組織観察及び炭素の分析結果も硬化現象を裏付けたので，自己浸炭現象機構の実在を明らかにすることができた。

一般に浸炭現象は，固体浸炭では粒状の浸炭剤中の炭素と酸素との反応により生成したCOが又ガス浸炭ではRXガス中のCOが鋼の表面で活性炭素を出してオーステナイトに溶け込む反応を示す。[26] これに対して著者の一人が提唱した自己浸炭現象も全く同じ機構で，固体浸炭に類似しているが，図9のごとく試料自体の空隙部にあらかじめ浸炭源の炭素を保有しているので自己浸炭と名づけ，他の浸炭機構とは区別した。

自己浸炭現象を確かめた実験で注目することは試料端付近に硬化層が形成される場合の雰囲気中の酸素濃度が低い。これは鋳鉄の生長実験において，パーライト層が形成されるのは希薄酸素中あるいは雰囲気の影響が弱まると考えられる内部における場合に類似している。[17]

この原因の解明は極めて困難であるが，内田ら[27]が一定粒度の木炭層に空気を送って燃焼生成ガスの組成を分析し，それを図的に説明した図10を参考にして考察すると次のように理解でき

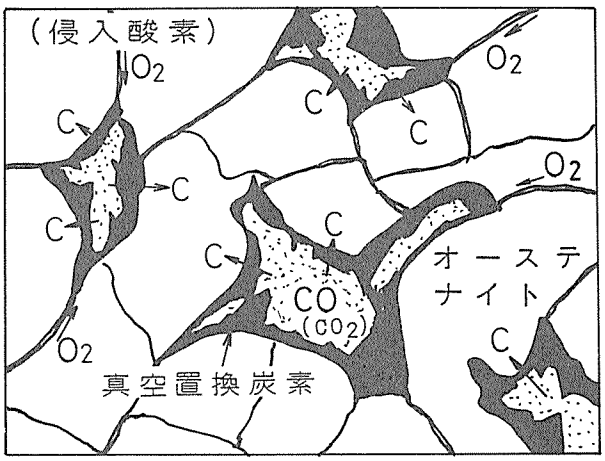

図9　焼結鉄の自己浸炭現象

る。すなわち，酸素と炭素が接触すると $C+O_2=CO_2$ の反応により CO_2 が生じ，これがCと反応，すなわち $C+CO_2=2CO$ が行われてCOを生じる。しかしCOが生じても O_2 が存在するとただちに $CO+O_2=2CO_2$ になりCOは存在しない。

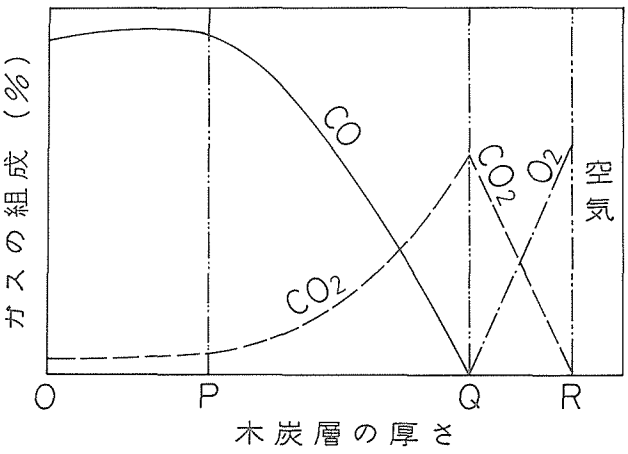

図10 木炭層の空気による燃焼過程の図的説明

希薄酸素雰囲気中で自己浸炭現象が生じる原因は上記現象により推察でき，本研究における930℃−30min，6％ O_2 の熱処理条件が比較的カーボンポテンシャルを高めるのに有効な条件と考えられるが，詳細な理由についてはさらに多くの実験を通しての検討が必要と考えられる。しかし自己浸炭現象の実在については外山の研究によっても確かめることができた[28]ので上記の反応は妥当と考えることができよう。

焼結鉄鋼材料は金属粉を圧縮成形して炉中で加熱・焼結して得られる。そのために同一の製品が精度よく量産できることや切削加工不要のため歩留りが良いなど生産性・経済性の面から機械部品に多用されている。[29] 又，大きな特徴として，組織中に多くの空隙が存在しているのでその使用法が注目された。その一つは空隙，すなわち多孔性を合わせ利用する場合と，多孔性を考慮しないで利用する場合とがある。前者は摩擦の緩和を目的とするもので，この場合，耐摩耗性を向上させる必要があり，その主な方法として浸炭処理がある。浸炭処理には大きく分けて三種類あるが，工業的には焼結金属の特異性からガス浸炭のみが利用されている。しかしガス浸炭は浸炭層の厚さの調整は緻密部品では可能であるが，低・中密度の焼結体は多孔質であるので内部にわたって，図11のごとく強い浸炭が行われるため調整は十分にできがたい。[30] これに対して，本研究により明らかになった自己浸炭法では低密度焼結金属程炭素の空隙部への真空置換が容易で，又，簡単な焼入れ装置で短時間内に表面を硬化させることができる。さらにガスの管理は一般のガス浸炭法に比べ著しく簡単であることを合せ考えると自己浸炭法は極めて工業的利点が高いと考えられる。しかし，部品によっては炭素の真空置換が困難であるので，簡単な形状，例えば板状の部品などの表面硬化に応用すれば種々の点で経済的効果が期待できよう。

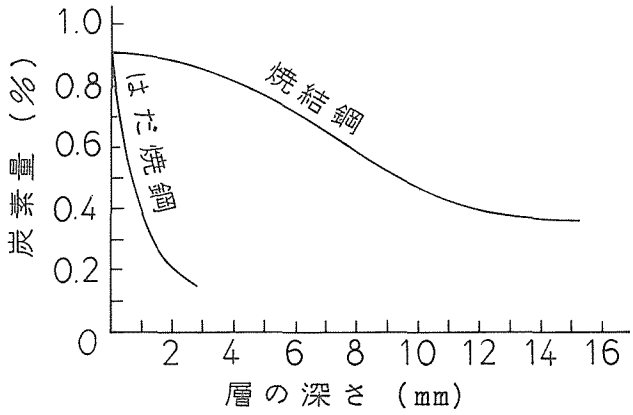

図11 焼結鋼の浸炭深度

4. 結　　言

空気中で繰り返し加熱した鋳鉄の生長現象に対する有力な理論，酸化説[2]には理論的不備が認められたので相馬は独創的な実験により自己浸炭現象機構説[17]を提唱した。本研究ではこの理解の実証を焼結鉄を用いたモデル熱処理実験によって行った。さらに，自己浸炭現象を焼結鉄鋼材料の新たな表面硬化法としての可能性について検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) 空隙部に炭素を真空置換した焼結鉄を種々の酸素濃度雰囲気中で加熱後，焼入れすると酸素濃度6％までの低濃度域で試料表面に硬化層が形成されるが，8％以上では硬化傾向が消失した。

(2) 930℃－15 min，雰囲気酸素濃度6％の場合には試料端から内側約200～300 μm にHV＝700にも及ぶ硬化層が形成され，その後は漸進的に減少し，中心部付近ではおおよそ130に低下した。

(3) 著しく硬化した層における組織は鋼を焼入れした場合の針状の焼入れ組織に類似するとともに，EPMA分析による基質炭素量は硬さ分布曲線に類似した傾向を示した。

(4) 自己浸炭現象の実在は焼結鉄のモデル熱処理実験により確かめられ，鋳鉄の生長に及ぼす酸素の影響が明らかになった。

(5) 自己浸炭現象は焼結鉄鋼材料の有用な表面硬化法として工業的に利用できる可能性が極めて高いと理解された。

文　　献

1) M.Ôkôchi, N.Satō: The Journal of the college of Engineering, Tokyo Imperial University, Vol. X. No.3 (1920), February, p.55
2) H.F. Rugan, H.C.H. Carpenter: Journ. Iron & Steel Inst., II (1909), p.29
3) J. H. Andrew, R.Higgins: Journ. Iron & Steel Inst., II, 112 (1925), p.167
4) T.Kikuta: Science Reports of the Tohoku Imperial Univ., 15 (1926), NoI, p.115
5) C.Benedicks, Löfquist: Journ. Iron & Steel Inst., No.I (1927), p.603
6) C.E. Pearson: Carnegie Scholarship Memoir of Iron & Steel Inst., No.I (1927), p.304
7) A.P. Cagneibin: The Iron Age 7, (1949), p.163
8) 長岡：北海道立工業試験場報告，第165号 (1961), p.63
9) 斉藤：鋳鉄工学 (1965), p.94, 丸善
10) 相馬，長岡：鋳物，47 (1975), 3, p.15
11) J.W. Grant: Foundry Trade Journal, (1953), Sept.10, p.326
12) 篠原：鉄と鋼，第41年2号，p.26
13) A.E. Outerbridge: Journal of the Franklin Inst., Feb. CLVII (1904), No.2, p.121
14) J.W. Grant: Foundry Trade Journal, (1953), Sept.10, p.359
15) 楊山，福迫，多田，伊藤：鋳物，36 (1964), 4, p.142
16) 長岡，相馬：金属材料の耐食性向上に関する研究（昭和52年文部省特定研究成果報告書），(1978), p.26
17) 相馬，長岡：鋳物，56(1984), 5, p.15
18) K.Nagaoka, M.Sohma: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.34 (1985), p.362, Elsevier
19) 相馬：学位論文（北海道大学），(1985), p.295
20) K.Nagaoka: AFS Cast Metals Research Journal, (1969), 9, p.141
21) 例えば，猿渡：北大工機II機械材料卒業論文(1978), p.103
22) 岡本：鉄鋼材料(1964), p.123,コロナ社
23) 相馬，長岡：鋳物，45 (1973), 4, p.36
24) 相馬，長岡：鋳物第91回講演概要集(1977), p.76
25) 相馬，長岡：日本鋳物協会支部会報，(1982).6, p.38
26) 長岡：機械材料学(1984), p.180, 工学図書
27) 内田：ガス熱処理(1961), p.114, 日刊工業新聞社
28) 外山：北大工機II機械材料卒業論文(1986), p.76
29) 日本機械学会編：機械工学便覧(1979), 改訂第6版，p.5-78
30) 窪田：粉末冶金・溶接(1963), p.117, 朝倉書店