

窒素を活用した表面改質

河 田 一 喜

窒素を活用した表面改質

河田 一 喜^a^a オリエンタルエンジニアリング(株)(〒350-0833 埼玉県川越市芳野台 2-8-49)

Surface Modification by Utilizing Nitrogen

Kazuki KAWATA^a^a Oriental Engineering Co., Ltd.(2-8-49, Yoshinodai, Kawagoe-shi, Saitama 350-0833)**Keywords** : Ferritic Nitriding, Austenitic Nitriding, Hydrogen Sensor, Nitriding Potential

1. はじめに

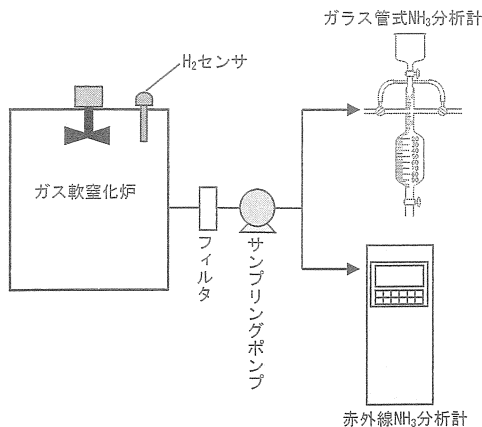
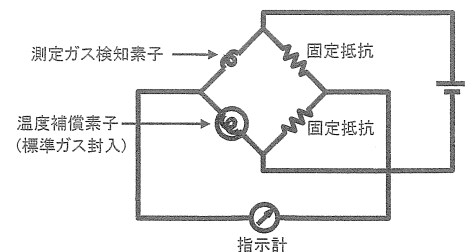
表面改質のなかでも最近、脚光を浴びてきている真空浸炭、ガス(軟)窒化、浸窒焼入れ等の複数のガスを炉内に供給して処理する場合に、水素センサによる雰囲気制御の重要性が再認識されてきている。そのなかで、窒素を活用した表面改質であるガス(軟)窒化法と浸窒焼入れ法の2つの処理法について、水素センサによる窒化ポテンシャル制御の有効性について報告する。主にアンモニアガスを炉内に供給して鋼に窒素を表面から浸透拡散させる方法には、フェライト領域で行う窒化及び軟窒化処理と、オーステナイト領域で行う浸窒及び浸窒浸炭処理とがある。両者の処理法は、処理温度が違っても英語表記では Nitriding, Nitrocarburizing という用語が使用されており、鋼に主に窒素を表面から浸透拡散させる原理は同じである。量産処理においては、いずれもアンモニアガスのみを炉内に供給するのではなく、他のガスと混合させて供給している。後述するように、アンモニアガスのみでは窒化ポテンシャルの制御範囲が小さいため、他のガスを供給することで窒化ポテンシャルの制御範囲を大きくできるため用途に応じた相を形成できることになり、応用範囲も広がる。そこで、本稿では、熱伝導式水素センサの原理とそのセンサ

により窒化ポテンシャルを制御することで付加価値の高い処理が実現できる2つの処理法について紹介する。

2. 熱伝導式水素センサの原理

従来、ガス窒化炉およびガス軟窒化炉の雰囲気管理に関しては、手動ガラス管式アンモニア分析計により不連続に炉内残留アンモニア量をチェックする程度であった。また、連続的に炉内ガスを分析する場合は、サンプリングポンプにより炉内ガスを赤外線アンモニア分析計に導入する方法を採っていた。ただ、この赤外線アンモニア分析計は、ガス軟窒化処理においては、炭酸アンモニウム析出によりサンプリング径路の詰りが発生しやすい、定期的にフィルター掃除などのメンテナンスの必要がある、分析計が高価であるなどの問題点があり、あまり普及していない。そこで、最近では炉体に直接装着できる水素センサによりガス軟窒化炉内の水素濃度を分析し、目的の窒化ポテンシャルに自動制御できる窒化センサ制御システム付きガス軟窒化炉が開発され¹⁾応用が拡大している。図1に水素センサ方式と従来の分析方式との違い¹⁾を示す。

熱伝導センサは標準ガスと測定ガスとの熱伝導度の違いを利用したもので、あらかじめ電気的に加熱した白金線コイルに測定ガスが触れると、その気体の熱伝導によって熱が奪われ、白金線コイルの温度が変化する。この変化はガスの濃度に比例するので、白金線の抵抗値変化をホイートストンブリッジ回路の偏差電圧として取り出すのがその原理である。図2

図1 水素センサと従来の分析方式との違い¹⁾図2 熱伝導式水素センサ原理図²⁾

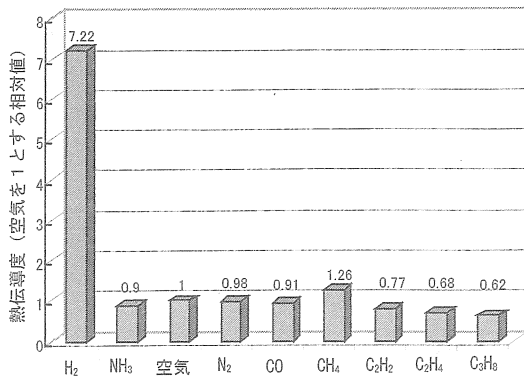


図3 各種ガスの熱伝導度²⁾

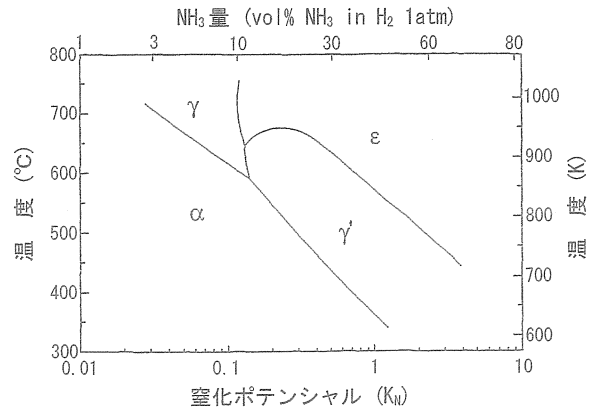


図5 レーラー状態図³⁾

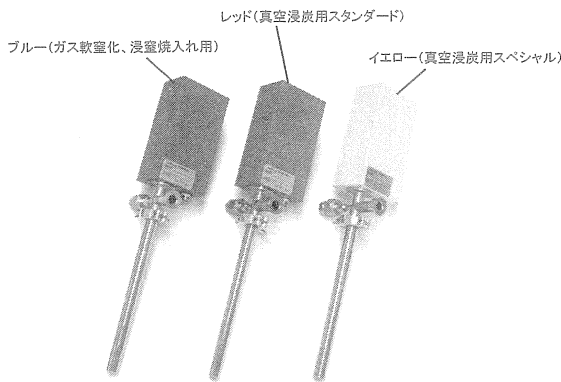


図4 各種熱伝導式水素センサ

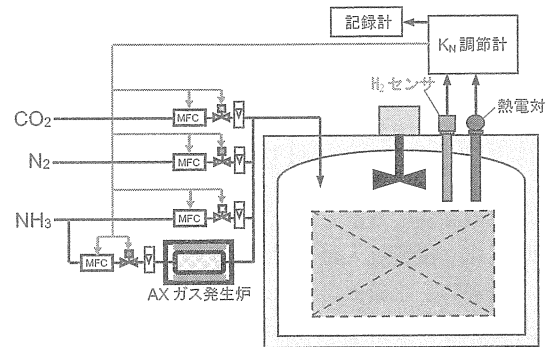


図6 窒化ポテンシャル・ハイスpek制御システム構成図

に熱伝導式水素センサの原理図²⁾を示す。また、図3に各種ガスの熱伝導度²⁾を示す。この図よりH₂が最も熱伝導度が高いことがわかる。熱伝導式水素センサは炉体に直接装着可能で最も耐久性、信頼性および精度に優れている。また、ゼロ調とスパン調ができ精度管理もできる。図4に当社で製造販売している各種熱伝導式水素センサの外観を示す。

3. 水素センサによる窒化ポテンシャル制御

窒化炉内における窒化反応は式(1)のように表され、また、そのときの窒化ポテンシャル K_N (nitriding potential) は式(2)のように表される。



[N]: 鋼中の窒素

$$K_N = P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{3/2} \dots\dots\dots (2)$$

K_N : 窒化ポテンシャル

P_{NH_3} : NH₃の分圧

P_{H_2} : H₂の分圧

このような窒化ポテンシャル、窒化温度、窒化生成相の間関係は図5に示すレーラー(Lehrer)状態図³⁾として報告されている。そのため、窒化炉内の水素濃度をH₂センサにより分析すれば、窒化ポテンシャルを知ることができる。また、希望する窒化ポテンシャルに炉内ガスを調整するには、導入ガス量、ガス種をマスフローコントローラーへ設定信号を送ればよい。

この熱伝導式水素センサを使って雰囲気制御する場合の窒化ポテンシャル・ハイスpek制御システム構成図を図6に示す。図6に示すようにアンモニア分解ガス(AXガス)を供給でき窒化ポテンシャルを広範囲に設定できるため、窒化、軟窒化、浸窒、浸窒浸炭処理において希望する相を形成できる。

4. ガス(軟)窒化における化合物層の制御

鋼のフェライト温度領域である450～600℃程度で処理するガス(軟)窒化処理において、水素センサにより窒化ポテンシャルを制御することで目的に応じた窒化相を形成させ、しかも処理の品質保証をすることがもとめられるようになってきた。

窒化ポテンシャル制御システムの使い方、最近多くなってきているのが、部品のガス軟窒化処理において、ポーラス層のない靱性に優れた化合物層を形成させる処理である。最近、自動車部品等のガス(軟)窒化処理において、表面化合物層をε相(Fe₂₋₃N)主体からγ'相(Fe₄N)主体にすることにより、ε相よりポーラス層が少なく疲労強度を向上できるということとで脚光を浴びてきている。図7にS35Cに窒化ポテンシャルを制御してガス軟窒化し、ε相単層にした組織写真a)とγ'相単層にした組織写真b)を示す。γ'相単層よりなる化合物層はポーラス層がなく疲労強度が高くなる⁴⁾。図8には窒化ポテンシャルを変化させてガス軟窒化したSTKM13Cの化合物層の断面SEM像⁵⁾を示す。また、ヨーロッパメーカーの大型バイクのクランクシャフトの要求仕様の中には、化合物層中のポーラス層を30%以下にすることが明記されている

ものもある。この仕様に対し、適切なガス組成と窒化ポテンシャルを制御することでポーラス層を20%以下にまで低減させ、なおかつ表面硬さ、窒化深さ、内部硬さの規格を満たせることができた⁵⁾。

また、熱間加工用金型の窒化処理において脆弱な化合物層(白層)を形成させないで韌性のある拡散硬化層だけを形成させることで熱疲労強度が増し金型寿命が向上するといわれている⁵⁾。特にアルミダイカスト金型には、適切な深さの拡散硬化層のみを形成させれば、ヒートチェックに効果を発揮できる。図9にSKD61に窒化ポテンシャルを制御して化合物層フリーで韌性のある拡散硬化層だけを形成させた断面組織写真を示す。また、図10にそのときの断面硬さ分布を示す。この場合、約0.3mmという深い拡散硬化層にも関わらず化合物層が全くない窒化処理が実現できている。

このような、 γ' 相単層や化合物層フリー処理を安定して実現するためには、当社の特許登録⁶⁾されている窒化センサ制御システムのなかでも図6に示したアンモニア分解ガス(A_Xガス)を供給でき窒化ポテンシャルを広範囲に設定できるハ

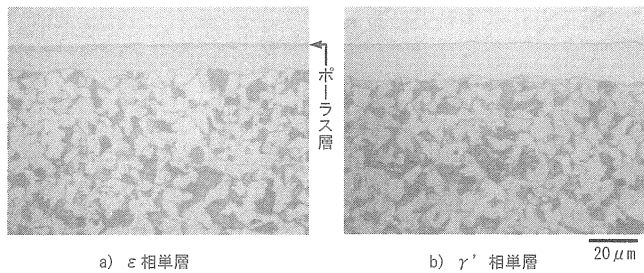


図7 窒化ポテンシャルを変化させてガス軟窒化したS35Cの断面組織

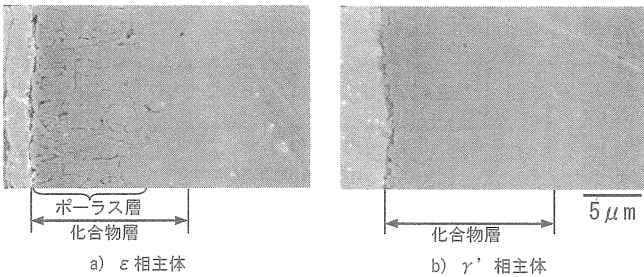


図8 窒化ポテンシャルを変化させてガス軟窒化したSTKM13Cの化合物層の断面SEM像⁵⁾

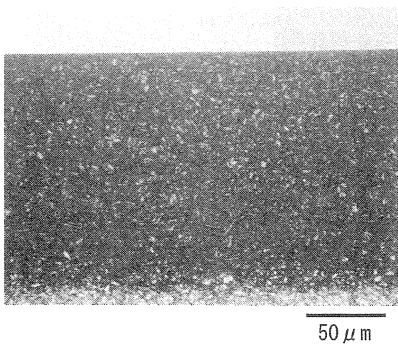


図9 窒化拡散層のみを形成させたSKD61の断面組織(硬化層深さ:0.3mm)

イスパック制御が必要不可欠になる。

5. 浸窒処理における窒素濃度の制御

ヨーロッパにおいては、古くからオーステナイト中に窒素を入れて焼入れする浸窒、浸窒浸炭処理は実用化されており、自動車部品等に広く応用されている。最近では韓国の手自動車メーカーの部品の処理にも採用されている。最近、日本においても浸炭処理より歪が少なく高強度化を実現できる^{7,8)}ということで脚光を浴びてきている。ただ、世界的に見ても浸窒処理において窒化ポテンシャルを精密制御していないため処理品表面積、導入ガス量、処理温度、炉内構築材の違いによっては処理品への窒素侵入量が変化し、安定して再現性に優れた処理が実現できていない。

当社ではこの浸窒処理に図6に示した水素センサによるハイスパック制御が非常に有効であることを実証してきた^{7,8)}。図11に窒化ポテンシャルをリニア制御したときの雰囲気記録チャート⁷⁾を示す。従来のON-OFF制御でなく各ガスのMFCをPID制御することで炉内水素(H₂)濃度、炉内アンモニア(NH₃)濃度および窒化ポテンシャル(K_N)が変動のないリニア制御を実現していることがわかる。図12に浸窒焼入れした各種炭素鋼の断面組織を示す。この場合、いずれの鋼種も表面より数十μmの深さまで窒素マルテンサイト組織が形成されている。また、図13には浸窒焼入れした各種炭素鋼の

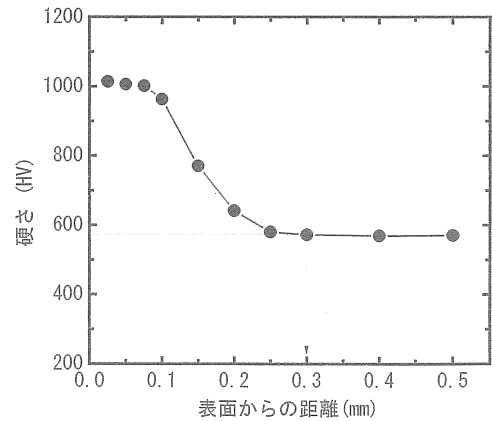


図10 窒化拡散層のみを形成させたSKD61の硬さ分布(硬化層深さ:0.3mm)

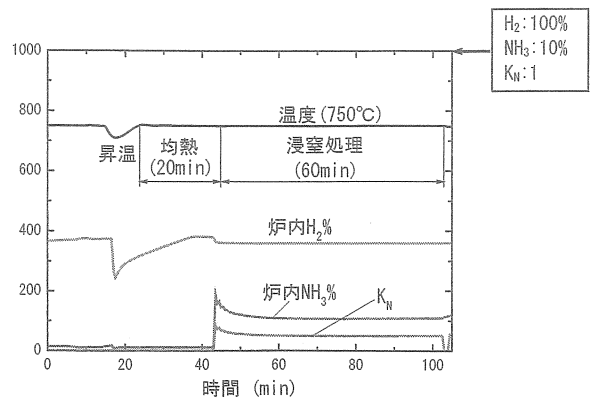


図11 窒化ポテンシャルをリニア制御したときの雰囲気記録チャート⁷⁾

硬さ分布を示す。

また、SPCCに700℃で K_N を高く制御し浸窒焼入れしたままの試料と浸窒焼入れ+時効処理した試料の断面組織を図14に、硬さ分布を図15にそれぞれ示す。浸窒焼入れしたままの試料は、 ϵ 相よりなる化合物層と窒素を多く固溶した

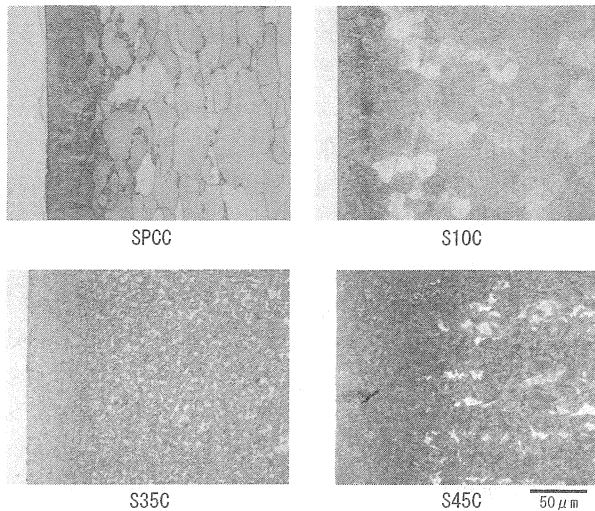


図12 浸窒焼入れした各種炭素鋼の断面組織 (750℃×60min, K_N : 0.02)

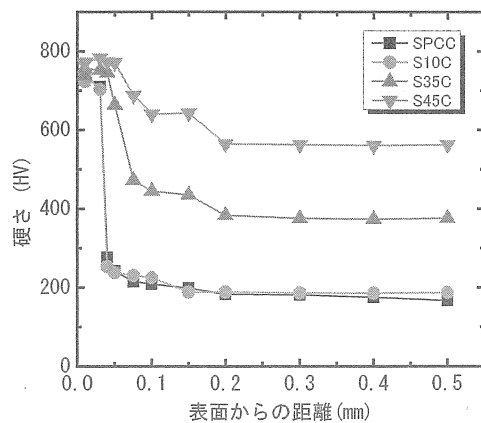


図13 浸窒焼入れした各種炭素鋼の硬さ分布 (750℃×60min, K_N : 0.02)

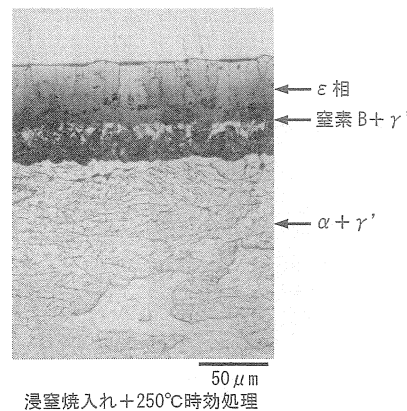
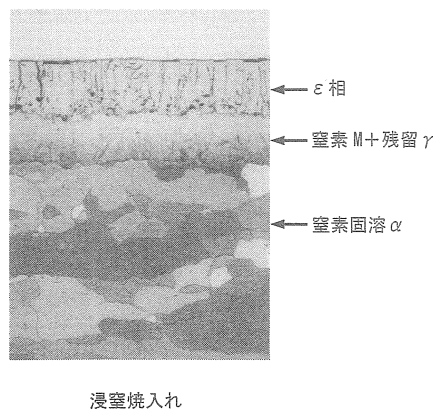


図14 浸窒焼入れ品と浸窒焼入れ+時効処理品の断面組織 (母材: SPCC, 浸窒焼入れ: 高 K_N , 700℃×60min, 時効処理: 250℃×120min)

残留オーステナイト+マルテンサイト組織の2層組織が観察される。一方、浸窒焼入れ+250℃×120min時効処理品は図15の硬さ分布に示すように ϵ 相の下層組織が主に窒素ベイナイト+ γ' 相(Fe_4N)という微細組織に変化し、浸窒焼入れ状態より硬さがHV900と高くなっている。図16に浸窒焼入れ品と浸窒焼入れ+時効処理品の耐摩耗性の比較を示す。浸窒焼入れ+時効処理品は浸窒焼入れ品に比べて耐摩耗性に優れていることがわかる。

このような時効処理による ϵ 相/窒素ベイナイト+ γ' 相という2層組織は上層の ϵ 相が耐焼付き性、耐食性に優れ、下層の窒素ベイナイト+ γ' 相が浸炭処理より硬いため耐摩耗性を向上できる。しかも、低温処理ということで低歪も実現できる。

6. おわりに

低歪で高強度化を実現できる窒素を活用した表面改質であるガス(軟)窒化法と浸窒焼入れ法の2つの処理法について熱伝導式水素センサによる窒化ポテンシャル制御システムの有効性を紹介したが、その制御システムが日本の産業界の発展に貢献できれば幸いである。

(Received November 11, 2015)

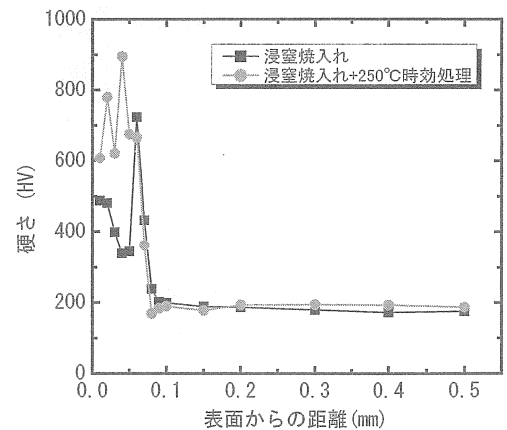


図15 浸窒焼入れ品と浸窒焼入れ+時効処理品の硬さ分布 (母材: SPCC, 浸窒焼入れ: 高 K_N , 700℃×60min, 時効処理: 250℃×120min)

文 献

- 1) 河田一喜; 熱処理, 49, (2), 64 (2009).
- 2) 河田一喜; 日本熱処理技術協会サーモ・スタディ 2006講演概要集, 4-1 (2006).
- 3) E. Lehrer; *Zeitschrift für Elektrochemie*, 36, (6), 383 (1930).
- 4) 高木真一, 殿塚易行, 佐野明彦, 星川潔, 中村紀夫: 平成27年神奈川県ものづくり技術交流会予稿, 2AM-F01 (2015).
- 5) 河田一喜; 本当によくわかる窒化・浸炭・プラズマCVD, p.95 (日刊工業新聞社, 2012).
- 6) 特許第5629436号, 特許第5671588号
- 7) 河田一喜; 第78回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, 75 (2014).
- 8) 河田一喜, 木立 徹, 関谷慶之; 第79回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, 47 (2014).

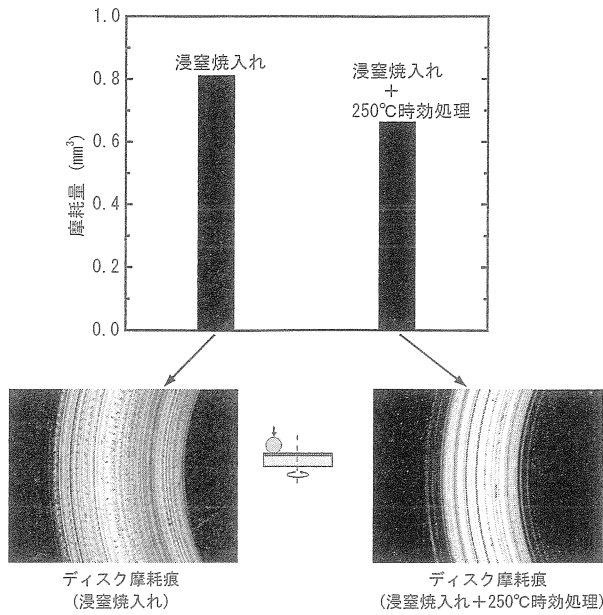


図 16 浸窒焼入れ品と浸窒焼入れ+時効処理品の耐摩耗性の比較
 (ボール: Al₂O₃, 荷重: 10 N, 摩擦速度: 100 mm/s, 摩擦距離: 20,000 m, 無潤滑)