

真空浸炭と品質保証

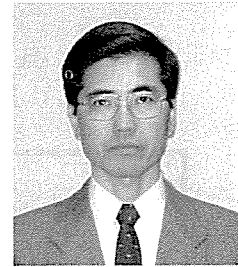
河田 一喜

Low-Pressure Carburizing and Quality Assurance

Kazuki KAWATA

真空浸炭と品質保証

河田 一喜*



Low-Pressure Carburizing and Quality Assurance

Kazuki KAWATA

Key words : Low-Pressure Carburizing, Atmosphere Control, Thermal Conductivity Sensor, Quality Assurance

* オリエンタルエンジニアリング(株), 工博
(Oriental Engineering Co., Ltd.)
住 所 : 〒 350-0833 埼玉県川越市芳野台 2-8-49 (2-8-49 Yoshinodai Kawagoe-city Saitama 350-0833)
連絡方法 : Tel 049-225-5811
Fax 049-225-2325
E-mail k-kawata@oriental-eg.co.jp

1. はじめに

真空浸炭は、環境に優しい、浸炭速度が速い、粒界酸化が生じない、細穴内面の浸炭性に優れる等の特徴により国内外において普及が進んできている^{(1)~(3)}。しかし一方、その普及とともに、自動車部品をはじめ各種精密機械部品に関して処理の品質保証ができていないということで世界的に問題になってきている。それは、真空浸炭はガス浸炭のように雰囲気制御を行っていないからである。

真空浸炭における雰囲気制御が品質保証の観点から世界的に重要になってきているなかで、弊社は熱伝導度センサにより真空浸炭の雰囲気制御を世界に先駆けて開発、量産化してきた^{(4)~(12)}。炉体に直接装着された熱伝導度センサを使えば、真空浸炭だけでなく、真空浸炭窒化、真空窒化もその原理から制御が可能である。真空浸炭窒化処理において、浸炭時は炭化水素ガスが分解して大量の水素ガスが発生し、また窒化時はアンモニアガスが分解し大量の水素ガスが発生するため熱伝導度センサが敏感に反応する。

そこで、真空浸炭および真空浸炭窒化処理において、温度、圧力、ガス流量、処理品表面積、処理時間等が変化した場合の処理品炭素濃度および窒素濃度と熱伝導度センサによる炉内水素濃度との関係を調査し、雰囲気制御の重要性を明確にしたので、その技術詳細について紹介する。

2. 真空浸炭炉内のガス反応と制御

真空浸炭・窒化する場合の炉内のガス反応と制御のモデルを図1に示す。

アセチレンガス (C_2H_2) は処理品に接触すると炭素 (C) を処理品の中に浸透拡散させ、水素 (H_2) を放出する。そのため、真空浸炭炉内の浸炭の強度を測定する方法として、鉄線を炉内に挿入しておき、直接その鉄線を浸炭させ、抵抗値等を測定することにより炭素濃度を推定することが考えられる。ただ、この方法は何回も繰り返し使うことが困難であり、フィードバック制御には使うことができない。また、炉内のガスをサンプリングポンプを介して炉外の分析計にてガ

スを分析する方法が考えられる。ただ、この方法は、真空浸炭の速い反応に比べて分析応答速度が遅く、またサンプリング径路のメンテナンスも必要になる。また、 C_2H_2 に関しては連続分析できる安価な分析計がない。

そのため、炉体に直接装着された熱伝導度を利用した水素センサを使えば、減圧下でも作動し、分析応答速度も速く、メンテナンスも大幅に省くことができる。

例えば、真空浸炭の場合に、 C_2H_2 を使って浸炭する場合、ガスの炉内滞留時間が短く、正反応が支配的であるため、制御が困難であるというのが世界的な見解である。しかし、減圧状態の炉内に C_2H_2 が多く残っていれば浸炭が強くなり、逆に H_2 が多いと浸炭が弱いという事実がある。また、真空浸炭窒化する場合の窒化サイクルにおいて NH_3 を使って窒化する場合、減圧状態の炉内に NH_3 が多く残っていれば窒化が強くなり、逆に H_2 が多いと窒化が弱いという事実がある。

このような浸炭や窒化の強さ、すなわちそのポテンシャルが存在するという事は、たとえ減圧状態の正反応が支配的な反応であっても、ガスの分解度を制御することによってそのポテンシャルを制御可能であることを示している。

3. 浸炭ポテンシャルと窒化ポテンシャル

浸炭ガスとして例えばアセチレンガス (C_2H_2) を使用した場合に、減圧下の加熱室内では主に次のようなガス反応が起こる。



式(1)より浸炭ポテンシャル K_C は以下のように定義する。

$$K_C = \sqrt{P_{C_2H_2} / P_{H_2}} \\ (P_{C_2H_2}, P_{H_2} : C_2H_2, H_2 \text{ の分圧})$$

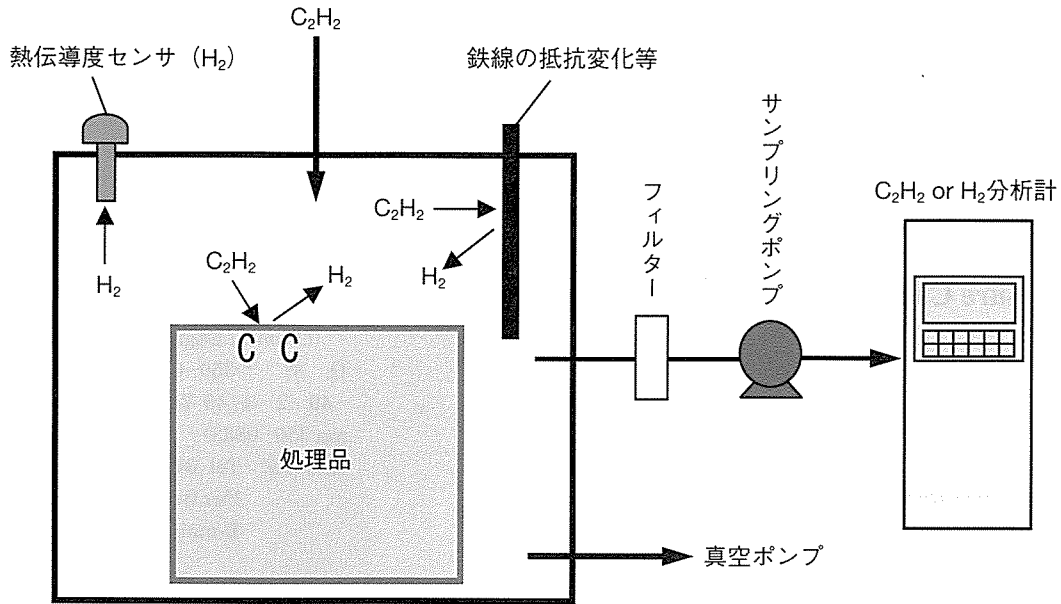
また、アンモニアガス (NH_3) を使って窒化する場合には、減圧下の加熱室内では主に次のようなガス反応が起こる。



式(2)より窒化ポテンシャル K_N は以下のように定義する。

$$K_N = P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2} \\ (P_{NH_3}, P_{H_2} : NH_3, H_2 \text{ の分圧})$$

以上のように、炉内の H_2 濃度を測定できれば、式(1)



浸炭	$C_2H_2 \rightarrow 2[C] + H_2$	<正反応が支配的な反応> (しかし、 C_2H_2 が多いと浸炭が強くなり、 H_2 が多いと浸炭が弱い)。∴制御可能
窒化	$NH_3 \rightarrow [N] + 3/2H_2$	<正反応が支配的な反応> (しかし、 NH_3 が多いと窒化が強くなり、 H_2 が多いと窒化が弱い)。∴制御可能

図1 真空浸炭炉内のガス反応と制御

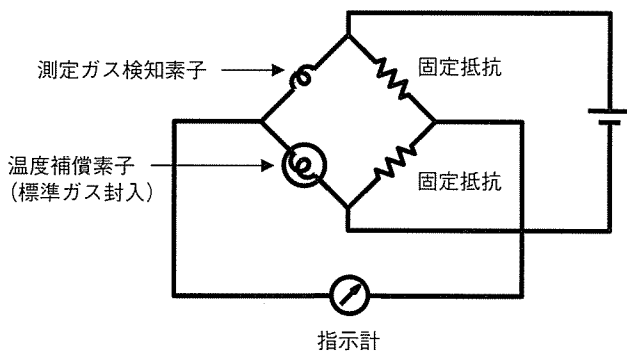


図2 熱伝導度センサ原理図⁽¹⁰⁾

および式(2)より C_2H_2 や NH_3 の分圧を算出することができ、 K_C や K_N を求めることができる。ただ、減圧状態における K_C や K_N の数値と実際の処理品表面炭素濃度との関係を示すよりは、直接 H_2 濃度と処理品表面炭素濃度との関係をグラフ化して示すほうがわかりやすいため、以下ではそのような表記で示した。

4. 熱伝導度センサの原理

熱伝導度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、あらかじめ電氣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

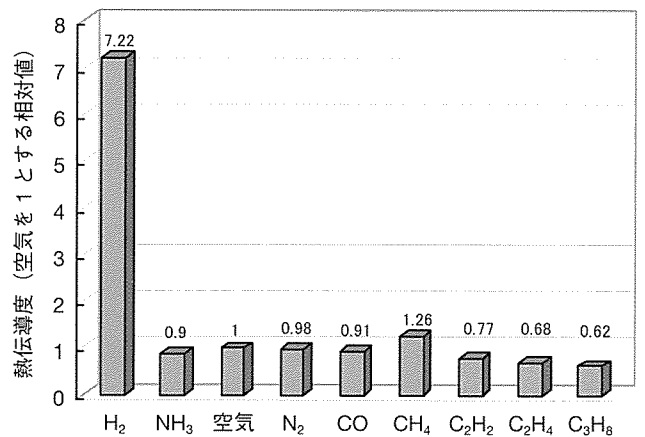


図3 各種ガスの熱伝導度⁽¹⁰⁾

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に、熱伝導度センサの原理図⁽¹⁰⁾を示す。また、図3に各種ガスの熱伝導度を示す⁽¹⁰⁾。この図より H_2 が最も熱伝導度が高いことがわかる。

5. H_2 濃度と浸炭特性との関係

プロパンガス (C_3H_8) やブタンガス (C_4H_{10}) を使った真

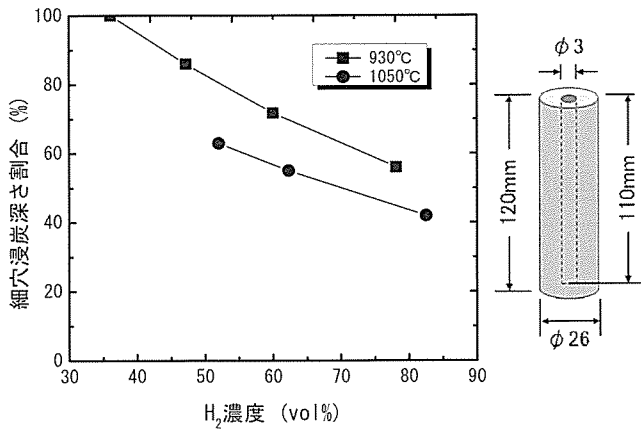


図4 細穴浸炭深さ割合と H₂ 濃度との関係 (浸炭ガス: C₂H₂, 圧力: 1067 Pa, 表面積: 10.4 m², 細穴 TP: SCM 415)

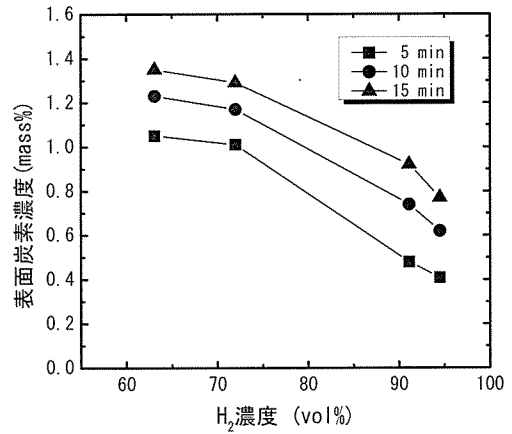


図6 H₂ 濃度と表面炭素濃度との関係 (温度: 950 °C, 圧力: 1067 Pa, 表面積: 10.4 m², TP: SCM 415)

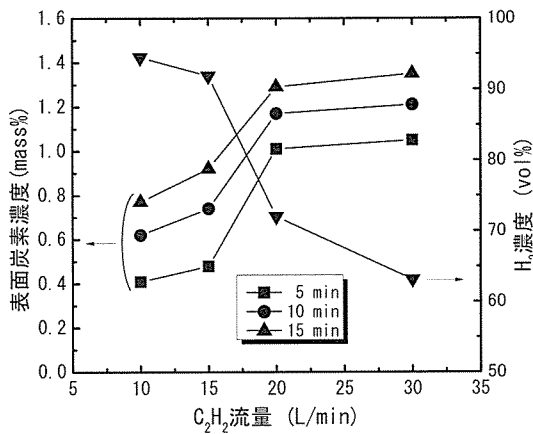


図5 C₂H₂ 流量と表面炭素濃度および H₂ 濃度との関係 (温度: 950 °C, 圧力: 1067 Pa, 表面積: 10.4 m², TP: SCM 415)

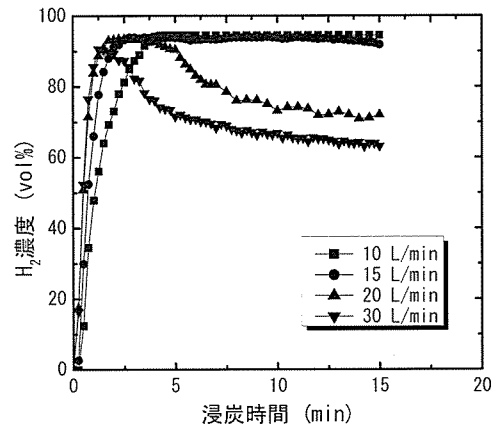


図7 浸炭時間および C₂H₂ 流量と H₂ 濃度との関係 (温度: 950 °C, 圧力: 1067 Pa, 表面積: 10.4 m², TP: SCM 415)

空浸炭の場合の、熱伝導度センサ値 (H₂ 濃度) と表面炭素濃度との関係⁽⁸⁾、熱伝導度センサ値と処理品表面積との関係⁽⁸⁾、ガス流量と熱伝導度センサ値との関係⁽⁸⁾については、すでに報告しているため、以下にグロス処理重量 600 kg のバッチタイプの量産型真空浸炭炉を使って C₂H₂ を使った場合の熱伝導度センサによる H₂ 濃度と浸炭特性との関係を示す。

図4に、圧力および処理品表面積が一定の状態、炉内に導入する C₂H₂ 流量のみを変化させることにより炉内 H₂ 濃度が変化した場合の細穴内面浸炭性に与える影響を調査した結果を示す。

浸炭温度が 930 °C および 1050 °C とともに、炉内 H₂ 濃度が増加するほど細穴内面浸炭性が悪くなっている。この理由は、H₂ 濃度が増加し、逆に浸炭ガスの C₂H₂ 濃度が減少することにより浸炭ポテンシャルが低くなっているためである。また、同じ H₂ 濃度であっても細穴内面浸炭性は 930 °C よりも 1050 °C と浸炭温度が高いほど悪くなっている。

以上のように、C₂H₂ さえ使えばノズルのような細穴内面浸炭性に優れるということではなく、浸炭温度に応じた適切な炉内 H₂ 濃度に雰囲気制御することが細穴内面浸炭性にとって重要であるということがわかる。

図5に、浸炭温度、圧力および処理品表面積が一定の状態、炉内に導入する C₂H₂ 流量のみを変化させた場合の表面炭素濃度と炉内 H₂ 濃度に与える影響を示す。

C₂H₂ 流量が増加するほど表面炭素濃度は増加し、H₂ 濃度は減少している。図5を基にして横軸に H₂ 濃度、縦軸に表面炭素濃度に変換した図が図6である。この図より H₂ 濃度と表面炭素濃度とは密接な関係があることがわかる。したがって、熱伝導度センサにより H₂ 濃度を検知すれば、ある浸炭時間のときに表面炭素濃度がどのような値になるかを知ることができ、また炭素濃度の制御もできる。

図7に、他の条件が一定の場合における浸炭時間および C₂H₂ 流量と H₂ 濃度との関係を示す。C₂H₂ 流量が少ない場合は、浸炭時間が経過しても H₂ 濃度は高い状態にあり、逆に C₂H₂ 流量が多くなればなるほど、H₂ 濃度はある高い値に達したのち低下している。図8に、浸炭時間および C₂H₂ 流量と表面炭素濃度との関係を示す。この図より図7における H₂ 濃度の挙動を理解することができる。すなわち、C₂H₂ 流量が少ない場合は、浸炭時間が経過しても表面炭素濃度が飽和炭素濃度に達していないため、C₂H₂ が停滞することなく分解して処理品に炭素 (C) を供給していることを示している。逆に、C₂H₂ 流量が多くなれば短い浸炭時間で

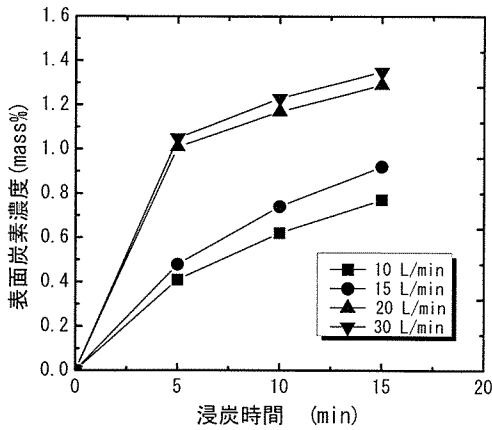


図8 浸炭時間および C_2H_2 流量と表面炭素濃度との関係 (温度: $950^\circ C$, 圧力: $1067 Pa$, 表面積: $10.4 m^2$, TP: SCM 415)

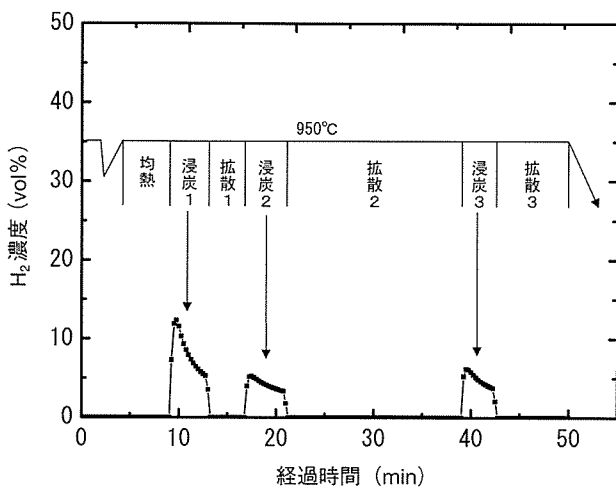


図9 真空浸炭処理ヒートパターンにおける各浸炭サイクルの H_2 濃度の変化

飽和炭素濃度に達し、その後は C_2H_2 の分解が抑えられていることがわかる。これは、処理品の表面炭素濃度が真空浸炭中の C_2H_2 の分解度に影響を与えており、そのことを熱伝導度センサが敏感に捉えていることを示している。

ここで、図5、図6、図8の表面炭素濃度はカントバック法により測定した数値であるため、表面から深さ約 $60 \mu m$ までの平均炭素濃度を表しており、実際の最表面炭素濃度は組織写真および EPMA による炭素濃度分析結果より、 C_2H_2 流量が $30 l/m$ で $5 min$ 間の浸炭で飽和炭素濃度に達していることを確認している。

以上のような真空浸炭中の表面炭素濃度と C_2H_2 の分解挙動 (H_2 濃度) がわかれば、センサにより浸炭時間の経過とともに連続的に C_2H_2 の分解度 (H_2 濃度) を適正な値に制御することができ、スレーピングや逆に炭素供給不足のない理想的な真空浸炭処理が可能になる。

図9に、実際の真空浸炭処理ヒートパターンにおける各浸炭サイクルの H_2 濃度の変化を示す。浸炭1サイクルにおいては、処理品表面炭素濃度は低いため C_2H_2 が多く分解して処理品に炭素 (C) を供給している。そのことは浸炭1サ

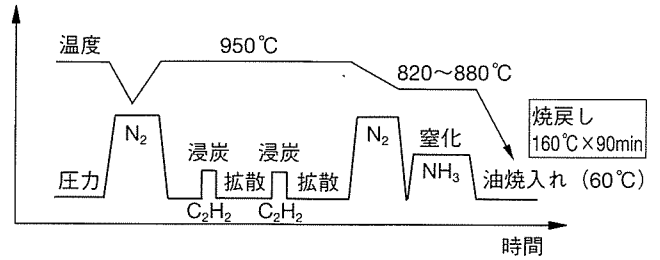


図10 真空浸炭窒化ヒートサイクル⁽¹¹⁾

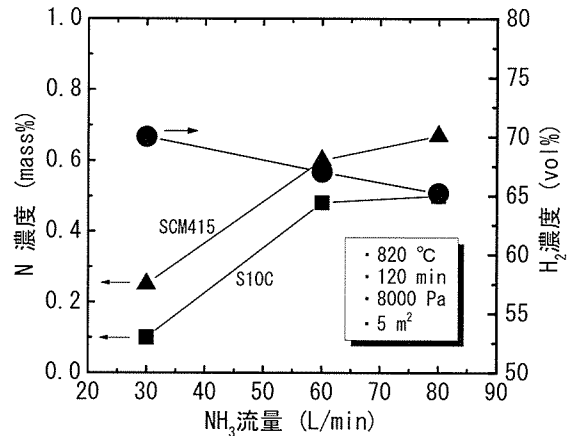


図11 NH_3 流量と表面窒素濃度および H_2 濃度との関係⁽¹²⁾

イクルの初期の H_2 濃度が高いことよりわかる。拡散1において処理品表面炭素は内部に拡散しているが、時間が短いので十分に表面炭素濃度が下がっていないことが浸炭2サイクルの H_2 濃度の推移でわかる。次に拡散2では拡散時間を長くとしたため、処理品表面炭素が内部に拡散し、浸炭3サイクルの最初の H_2 濃度が浸炭2サイクルのそれより高くなっている。

このことから、処理品の表面炭素濃度が真空浸炭中の C_2H_2 の分解度に影響を与えており、そのことを熱伝導度センサが敏感に捉えていることがわかる。

このように、実際の真空浸炭処理においても、熱伝導度センサによる H_2 濃度を連続分析し、さらにフィードバック制御すれば、品質の安定、再現性が確保でき、真空浸炭処理の品質保証ができることになる。

6. 真空浸炭窒化における雰囲気制御

真空浸炭窒化に関しては、処理品に入る窒素 (N) 量に及ぼす処理圧力、温度、処理時間についての報告⁽¹³⁾はあるが、雰囲気との関係については報告がない。

真空浸炭窒化処理はガス浸炭窒化処理と違って、一般的に浸炭処理と窒化処理をプラスする図10のようなヒートサイクル⁽¹¹⁾で行う。これは、処理品に炭素 (C) および窒素 (N) を有効に供給するための浸炭と窒化時の圧力がそれぞれ異なっているためである。

真空浸炭と同様の量産型真空浸炭炉を使って、図10のようなヒートサイクルで真空浸炭窒化処理を行った。この場合、窒化処理はアンモニアガス (NH_3) を使い、処理温度、処理

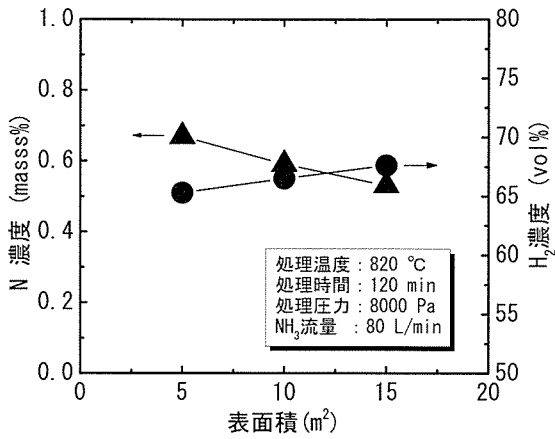


図 12 表面積と表面窒素濃度および H₂ 濃度との関係⁽¹²⁾ (TP : SCM 415)

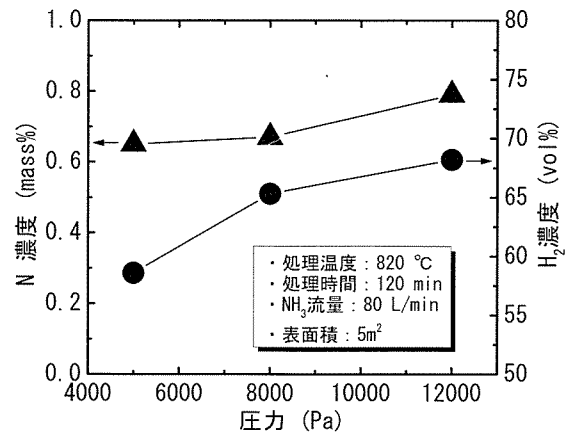


図 15 処理圧力と表面窒素濃度および H₂ 濃度との関係⁽¹²⁾ (TP : SCM 415)

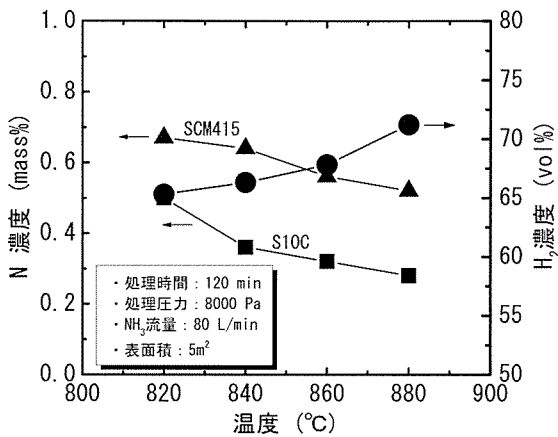


図 13 処理温度と表面窒素濃度および H₂ 濃度との関係⁽¹²⁾

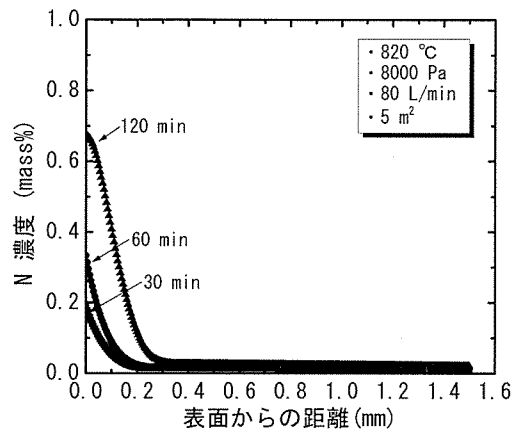


図 16 窒化時間と窒素濃度分布との関係⁽¹²⁾ (TP : SCM 415)

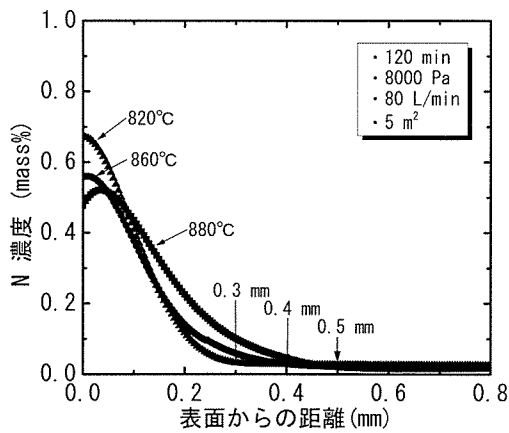


図 14 処理温度と窒素濃度分布との関係⁽¹²⁾ (TP : SCM 415)

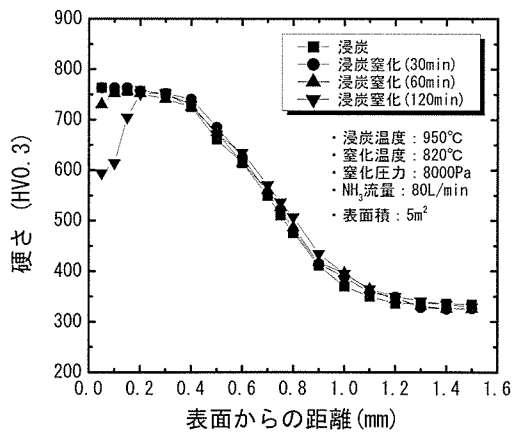


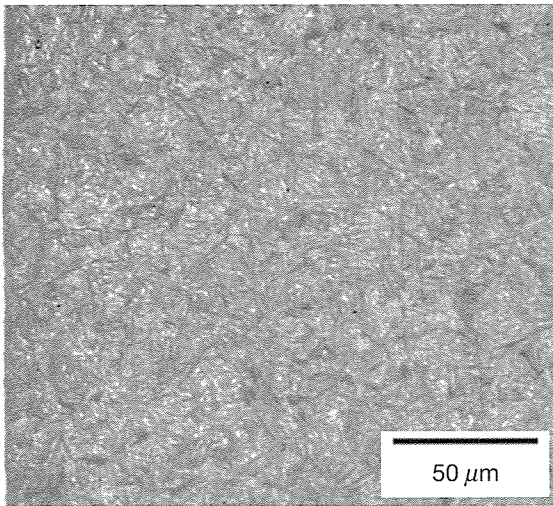
図 17 真空浸炭と窒化時間を変化させて真空浸炭窒化した SCM 415 の硬さ分布⁽¹²⁾

時間、圧力、NH₃ 流量、処理品表面積を変化させて行った。また、真空浸炭窒化された処理品窒素濃度および炭素濃度は EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) により分析した

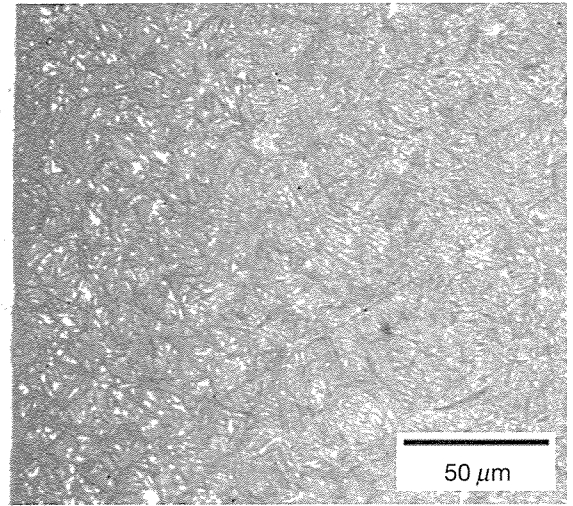
図 11 に、820 °C で圧力：8000 Pa、処理品表面積：5 m² 一定で NH₃ 流量だけを変化させた場合の表面窒素濃度と H₂ 濃度の変化⁽¹²⁾ を示す。NH₃ 流量が増加するほど SCM 415 および S 10 C とともに表面窒素濃度は高くなり、逆に H₂ 濃

度は低くなっている。これは、NH₃ 流量が増加すると、炉内の残留 NH₃ 量が増加し、逆に H₂ 量は減少するため窒化ポテンシャルが上がるためである。試験片の材質に関しては、NH₃ 流量にかかわらず SCM 415 の方が S 10 C に比べて表面窒素濃度は高くなっている。

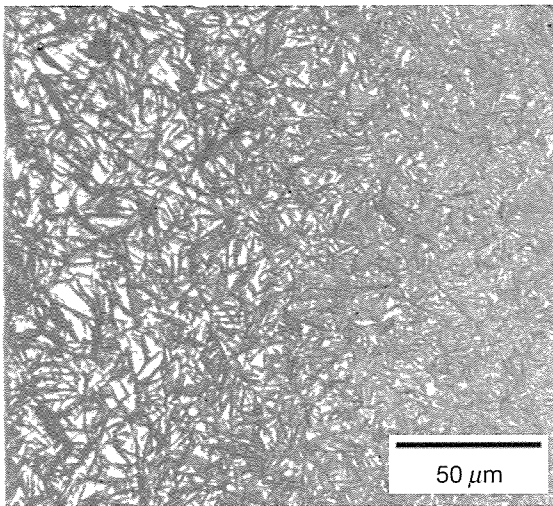
図 12 に、820 °C で圧力：8000 Pa、NH₃ 流量：80 l/min 一定で処理品表面積だけを変化させた場合の表面窒素濃度と



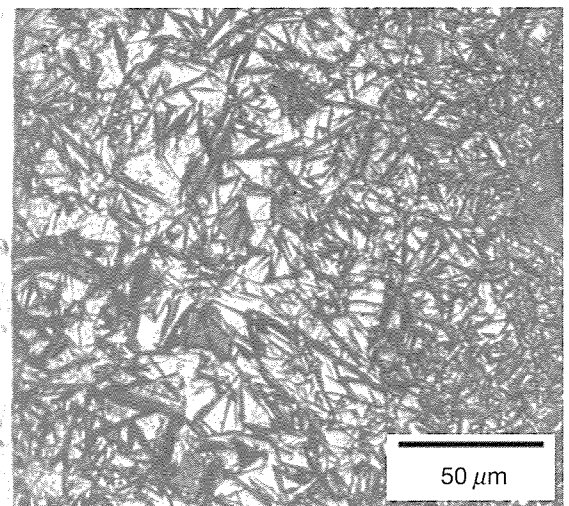
(a) 真空浸炭



(b) 真空浸炭窒化 (30 min)



(c) 真空浸炭窒化 (60 min)



(d) 真空浸炭窒化 (120 min)

図 18 真空浸炭と窒化時間を変化させて真空浸炭窒化した SCM 415 の断面組織⁽¹²⁾

H_2 濃度の変化⁽¹²⁾を示す。処理品表面積が増加するほど表面窒素濃度は低くなり、逆に H_2 濃度は高くなっている。これは、表面積が増加すると NH_3 との反応面積が増えることにより炉内残留 NH_3 量が減少し、逆に H_2 量は増加することによって窒化ポテンシャルが下がるためである。このような表面積と H_2 濃度との関係を知れば、表面積が変化しても H_2 濃度を一定にするように NH_3 流量をフィードバック制御すれば処理品表面窒素濃度を一定にすることができる。

図 13 に、圧力：8000 Pa、 NH_3 流量：80 l/min、処理品表面積：5 m²一定で処理温度だけを変化させた場合の表面窒素濃度と H_2 濃度の変化⁽¹²⁾を示す。処理温度が高くなるほど表面窒素濃度は低くなり、逆に H_2 濃度は高くなっている。これは、処理温度が高くなると、炉内残留 NH_3 量が減少し、逆に H_2 量は増加することによって窒化ポテンシャルが下がるためである。試験片の材質に関しては、処理温度にかかわらず SCM 415 の方が S 10 C に比べて表面窒素濃度は高くなっている。

図 14 に、窒化温度を変化させた場合の SCM 415 の窒素

濃度分布⁽¹²⁾を示す。窒化温度が高くなるほど、表面窒素濃度は低くなり窒化深さは深くなっている。

図 15 に、820℃で NH_3 流量：80 l/min、処理品表面積：5 m²一定で処理圧力だけを変化させた場合の表面窒素濃度と H_2 濃度の変化⁽¹²⁾を示す。圧力が高くなるほど表面窒素濃度は高くなっている。この場合、圧力が高いほど窒化に有効に働く炉内残留 NH_3 の絶対量が多くなるため表面窒素濃度が高くなったものと推察される。このことから、 H_2 濃度を制御する場合に圧力制御も同時に行うことが重要であることがわかる。

図 16 に、820℃で圧力：8000 Pa、 NH_3 流量：80 l/min、処理品表面積：5 m²一定で処理時間だけを変化させた場合の SCM 415 の窒素濃度分布⁽¹²⁾を示す。処理時間が長くなるほど、表面窒素濃度は高くなり窒化深さも深くなっている。

図 17 に、真空浸炭と窒化時間を変化させて真空浸炭窒化した SCM 415 の硬さ分布を⁽¹²⁾示す。また、そのときの断面組織⁽¹²⁾を図 18 に示す。真空浸炭した試料に比べて真空浸炭

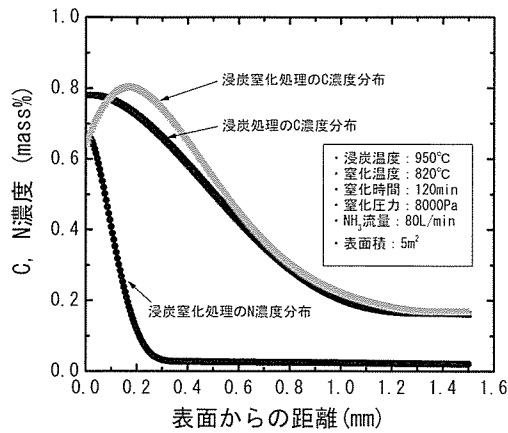


図 19 真空浸炭および真空浸炭窒化した SCM 415 の炭素、窒素濃度分布⁽¹²⁾

窒化した試料は窒化時間が長くなるほど表面近傍の硬さが低下している。これは、図 18 の断面組織からもわかるように、窒化時間の長い試料ほど試料内部に浸透拡散した窒素の濃度が高く、残留オーステナイト量が多くなったためである。

図 19 に、真空浸炭および真空浸炭窒化した SCM 415 の炭素、窒素濃度分布⁽¹²⁾を示す。真空浸炭窒化後の試料の表面炭素濃度は真空浸炭後のそれに比べて低くなっており、その炭素濃度分布は表面より約 0.2 mm の深さにおいて最大値を示している。真空浸炭だけの試料に比べて真空浸炭窒化した試料の表面近傍の炭素濃度低下の原因としては、浸炭後の窒化により試料表面から浸透拡散した窒素によって炭素が強制的に内部に押しやられたためであると推察される。

以上のように炉体に直接装着された熱伝導度センサを用いて H₂ 濃度を分析することにより、真空浸炭窒化処理についても浸炭サイクルにおいては浸炭ポテンシャルを、窒化サイクルにおいては窒化ポテンシャルをそれぞれ制御してやれば処理の品質保証が可能である。

また、実際の量産型真空浸炭炉ではその制御盤の記録計に、処理中の処理温度、油温、圧力、炉内 H₂ 濃度、供給炭化水素ガス (C₂H₂ 等) 流量、供給 NH₃ 流量を連続記録すること

により品質保証を行っている。

7. おわりに

炉体に直接装着され減圧状態の雰囲気中に敏感に反応する熱伝導度センサを用いて浸炭期および窒化期の H₂ 濃度を分析制御することにより、真空浸炭および真空浸炭窒化における処理の品質保証ができるようになった。今後の自動車部品をはじめ各種精密機械部品の真空浸炭処理は品質保証が不可欠といわれているが、環境に優しく、浸炭特性に優れた真空浸炭処理の発展に熱伝導度センサによる雰囲気制御技術が少しでも貢献できれば幸いである。

(2010 年 7 月 22 日受理)

参考文献

- (1) M. Sugiyama, K. Ishikawa and H. Iwata : Advanced Materials & Processes, **4**, H29 (1999).
- (2) W. Gräfen and B. Edenhofer : Heat Treatment of Metals, **4**, p.79 (1999).
- (3) M. Lohrmann, W. Gräfen, D. Herring and J. Greene : Heat Treatment of Metals, **2**, p.39 (2002).
- (4) 河田一喜 : 特殊鋼, **50**, 9, p.24 (2001).
- (5) 河田一喜 : 工業加熱, **39**, 1, p.37 (2002).
- (6) K. Kawata, S. Asai, Y. Sekiya and T. Naito : Proceedings from the 1st International Surface Engineering Congress and the 13th IFHTSE Congress, Columbus, 7-10, Oct. p.68 (2002).
- (7) 河田一喜 : 出光興産(株)「第 26 回熱処理研究会」講演概要集, 2-1 (2003).
- (8) 河田一喜 : 熱処理, **44**, 5, p.289 (2004).
- (9) 河田一喜 : 機械設計, **49**, 12, p.22 (2005).
- (10) 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, 4-2 (2006).
- (11) 河田一喜, 浅井茂太 : 第 65 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, 10 月, p.61 (2007).
- (12) K. Kawata and S. Asai : Proceedings of the 17th IFHTSE Congress, Kobe, Japan, 27-30 Oct. p.327 (2008).
- (13) W. Gräfen, O. Irretier and M. Rink : Härtereitechn. Mitt. **62**, 2, p.71 (2007).