

高速滴注式ガス浸炭法

オリエンタルエンジニアリング(株)
研究開発部
関谷 慶之

1. はじめに

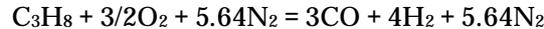
世界において浸炭処理は、固形浸炭から始まりガス浸炭へと移行してきた。最近では真空浸炭が注目を集めている。しかし、自動車産業をはじめ多くの浸炭処理はまだガス浸炭が主流でほとんどの処理がガス浸炭で行われている。当社においても昭和 27 年創立以来浸炭に携わってきておりその過程で多くの浸炭技術の開発を行ってきた。フレームカーテン式滴注式浸炭炉から始まり、真空パージ機構式滴注式浸炭炉(BBH)と進み最近では真空浸炭炉の開発も行っている。今回、従来の滴注式浸炭を見直すとともに変成式ガス浸炭との比較を行ったので報告する。

2. 滴注式ガスと変成式の雰囲気組成の違い

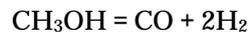
変成式ガス浸炭法は天然ガスの豊富なアメリカで開発された技術であるが、日本では原料としてプロパンまたはブタンなどのガスを空気と一定割合で混合させ 1000 以上の高温で Ni 触媒中に通し炉内に搬送し雰囲気ガスを作っている。一方、滴注式ガス浸炭法は 1965 年頃に開発された方法で、炉内中に直接 C-H-O 系有機溶剤を導入し熱分解により浸炭雰囲気ガスを作ることにより浸炭を行うものである。

変成式と滴注式の代表的な反応式を下記に示す。

プロパンガスによる変成反応



メタノールによる分解反応



浸炭に寄与するガスは CO ガスによることはすでに周知のことであるが、上記の 2 つの反応式を比較した場合、CO 分圧は変成式が 24.0% に対して滴注式は 33.3% になることがわかる。つまり、滴注式は変成式より浸炭に寄与する CO ガス濃度が高いということになる。

浸炭速度を上げるためには炭素移行係数 を大きくすることが有効であるといわれている。浸炭処理において鋼材中に炭素が侵入拡散した量を J とすると両者の間には下式の関係がある。

$$J = (C_g - C_s)$$

ここで C_g 、 C_s はそれぞれ雰囲気中の炭素濃度及び表面炭素濃度であるが処理において一定であるとした場合、 を大きくすることにより J も大きくなるがわかる。

雰囲気ガス成分の違いによる の関係について F. Neuman が図 1 のように示しているが、これからも明らかなように CO 濃度が高いほうが炭素移行係数は大きくなり炭素侵入量が増すこととなる。つまり、従来の変成式ガス浸炭に比べ滴注式ガス浸炭の方が浸炭速度を速くできる。

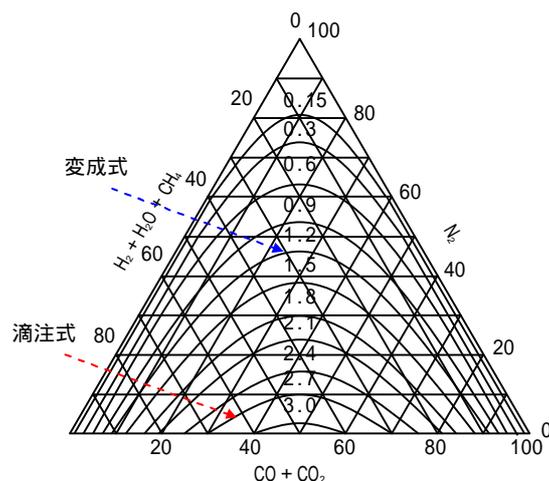


図 1 炭素移行係数()と雰囲気ガス濃度

3. 粒界酸化の低減

真空浸炭のように無酸化状態で浸炭を行う場合には粒界酸化について考慮することはないが、ガス

浸炭の場合は、その雰囲気中に酸化性ガスが存在するため粒界酸化が発生してしまう。また、それに伴う不完全焼入れ組織のため表面硬度が低下し機械特性低下の要因につながる。雰囲気中には CO、H₂O、CO₂、O₂ が存在しているがその酸化成分が鋼中の Si、Mn、Cr 元素と反応するため、粒界に酸化物を形成する。特に酸素との親和力の強い Si、Mn、Cr などは結晶粒界に侵入した酸素と反応するために素地中から結晶粒界に向かって拡散する。結晶粒界中では Si、Mn、Cr 濃度は増加するが素地中のそれらの元素は減少する。結果としてこれらの焼入れ向上元素の減少のため焼入性が低下し微細パーライトが発生する。

そこで当社ではこれらの粒界酸化の抑制のため、処理中に酸化性ガスを低減する処置を施しどの程度粒界酸化およびそれに伴う不完全焼入れ組織が低減するか調査を行った。

処理条件としては、浸炭温度 950、焼入れ温度 850 とし CP は浸炭 0.95%、拡散 0.8%で行った。粒界酸化の抑制を目的として処理途中にある一定量の N₂ を流し酸化成分の低減を図っている。供試材として SCM415(16×20L)を用い表面の粒界酸化および不完全焼入れ状態を確認した。図 2 に変成式ガス浸炭で行った処理と比較した断面組織を示す。軽く腐食した状態での組織を見ると処理中に N₂ を導入した処理のほうが粒界酸化の発生が抑制されているのが観察される。また、粒界酸化に伴う不完全焼入れ組織についても同様な結果が得られている。このように処理中において雰囲気中の酸化成分を低減させることにより従来の組織を改善することができている。

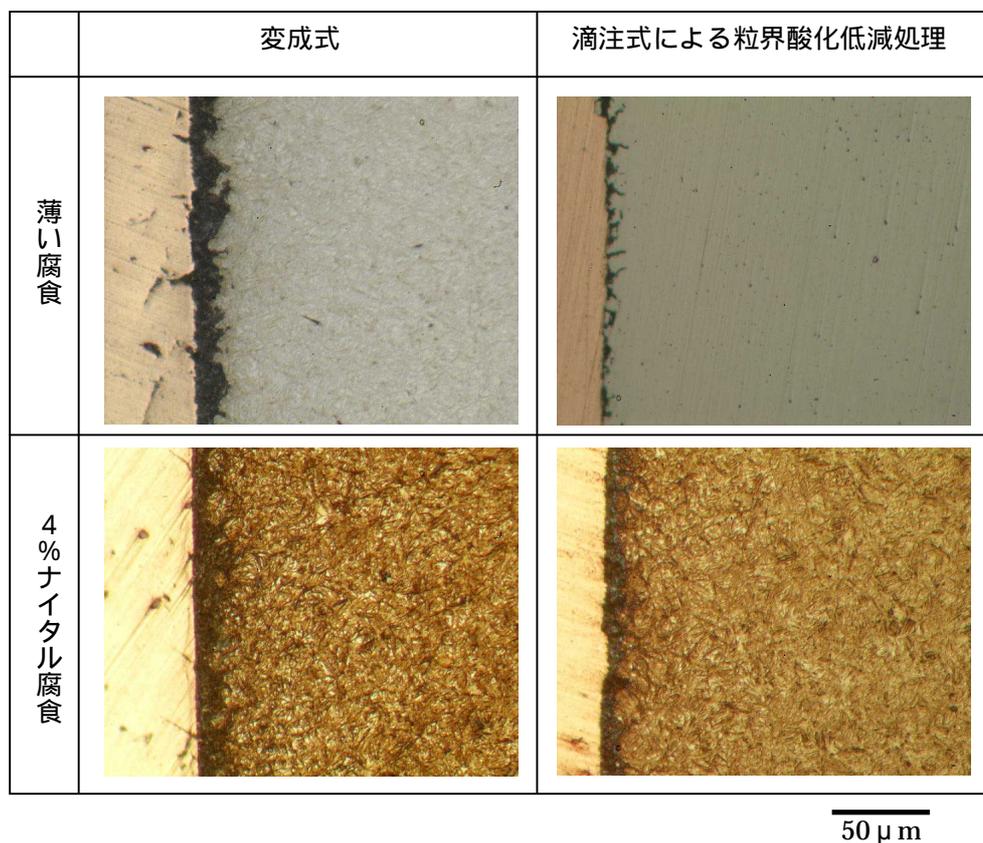


図 2 処理方法による粒界酸化発生状況

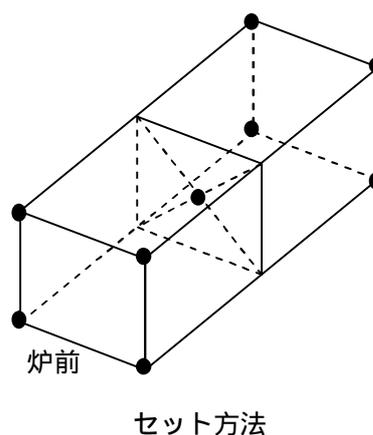
4. ロット内浸炭ばらつき

滴注式は先に述べたように変成式に比べて雰囲気中における CO 濃度が高いという特徴があるが、これは単に炭素移行係数が高く浸炭が速いというだけではなくロット内ばらつきの低減にもつながるものと考えられる。そこで、処理の際、炉内のばらつきを調べるために 9 点に試料をセットし浸炭後の表面炭素量を発行分光分析により測定した。また、同時に表面からの硬化層深さを測定し浸炭深さについてもばらつきの確認を行った。また、変成式ガス浸炭においてもほぼ同等の炭素濃度で行って

いるので併せて比較した。その結果を表 1 に示す。この結果から滴注式において浸炭処理したのものについては場所による表面の炭素濃度ばらつきが 0.06%と良好な結果が得られている。深さ方向でのばらつきについては HV550 の位置における有効硬化層深さで比べると幅で 0.06mm 内に収まっており深さ方向についてもばらつきが抑えられている。一方、変成式ガス浸炭でおこなったものについては表面の炭素濃度ばらつきは 0.10%、HV550 における有効硬化層のばらつきでは 0.13mm と滴注式に比べてばらつきの幅が大きい結果となっている。これは前述したように浸炭雰囲気中の CO 濃度の違いが影響し、より CO 濃度の高い滴注式がばらつきの少なくなる結果になったものと思われる。

表 1 変成式と滴注式のばらつき確認

セツ位置	変成式		滴注式	
	有効深さ	表面 C%	有効深さ	表面 C%
	0.67mm	0.74%	0.81mm	0.79%
	0.65mm	0.77%	0.82mm	0.76%
	0.74mm	0.74%	0.83mm	0.79%
	0.71mm	0.78%	0.85mm	0.76%
	0.68mm	0.76%	0.83mm	0.74%
	0.71mm	0.81%	0.83mm	0.74%
	0.69mm	0.78%	0.84mm	0.75%
	0.78mm	0.80%	0.85mm	0.73%
	0.70mm	0.71%	0.85mm	0.73%
平均	0.70mm	0.77%	0.83mm	0.75%
MAX	0.78mm	0.81%	0.85mm	0.79%
MIN	0.65mm	0.71%	0.81mm	0.73%
R	0.13mm	0.10%	0.04mm	0.06%



5. 滴注式と変成式による浸炭深さ比較

今回他社メーカーの変成式浸炭炉において滴注式で処理を行う機会があったため同一型変成式ガス浸炭炉における滴注式と変成式の浸炭時間の相違を調査した。従来の変成式炉においては変成ガスを仕様書通り 14m³/Hr キャリアガスとして導入し、エンリッチガスとしては C₃H₈ ガスを用いている。一方、滴注式については同じ型式の炉に滴注剤 2.5l/Hr をキャリアガスとし、変成式と同様に C₃H₈ ガスをエンリッチとして浸炭処理を行った。浸炭条件については、両者ともほぼ同じ条件で行った。図 3 にその際の硬さ分布の比較結果を示す。この結果から変成式ガス浸炭炉でキャリアガスを変化させて処理した場合でも変成ガスよりも滴注剤の分解ガスによる浸炭の方がより深くなることわかる。しかし、従来の滴注式として製作された浸炭炉に比べると同じ滴注剤を使用した浸炭でも変成式浸炭炉の方が深さが浅い傾向にある。

これは滴注式が変成式に比べガス量が少ないため炉の機密性が良く作られており外乱因子の影響が少ない構造になっているためと思われる。

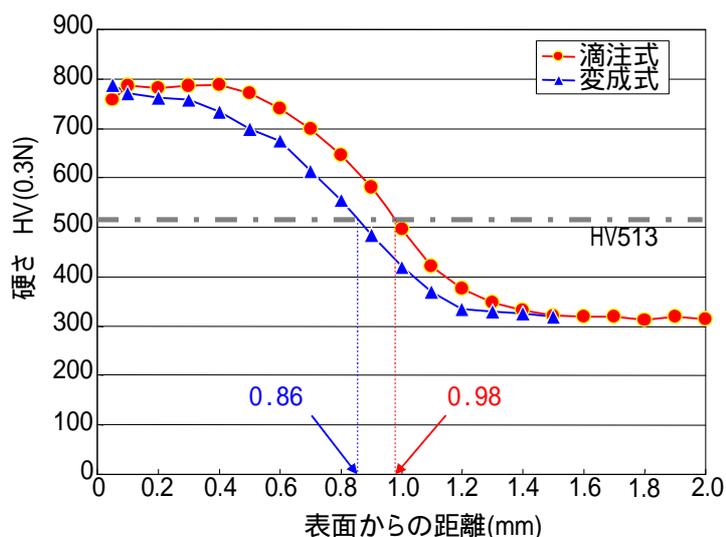


図 3 硬さ分布に及ぼす浸炭法の違い(同一型炉)

6. 浸炭時間の短縮化

ランニングコストの低減を図るためには一回の処理時間をなるべく短くしたいところであるがなかなか簡単にはいかないところがある。温度を上げることにより時間を短くすることは可能であるが組織の粗大化につながり機械特性を損う。現在は高温処理用の鋼材も各鋼材メーカーから出始めてきてはいるがまだまだ市場に普及しているわけではない。従来の温度で浸炭時間を短縮させるにはなるべく浸炭時に雰囲気炭素濃度を上げたほうが良いことは理論上わかっているが、過剰に炭素濃度を上げてしまうと残留オーステナイトが生じたり、あるいは表面に炭化物を生成してしまう危険性がある。また、炉内にスレーピングが発生し炉内構築物を損傷する場合もある。今回、浸炭時間を短縮するために浸炭時の炭素濃度を飽和炭素濃度付近まで上げた状態で行い、その後拡散を行うという条件で処理を行った。比較として一般的に量産で行われている条件の処理も行っている。表2に浸炭時間と全硬化層深さの結果を示す。またそのときの断面組織を写真1に示す。これより炉内雰囲気を実際に管理することによって雰囲気炭素濃度の高い処理が可能であり、また、浸炭時間を短縮することができるようになった。炭素濃度を上げて処理したことによる浸炭炉のスレーピング等はみられない。

表2 浸炭時間比較

	浸炭時間	全硬化層深さ	K 値
通常処理	120min	1.20mm	0.834
高 CP 処理	90min	1.18mm	0.980

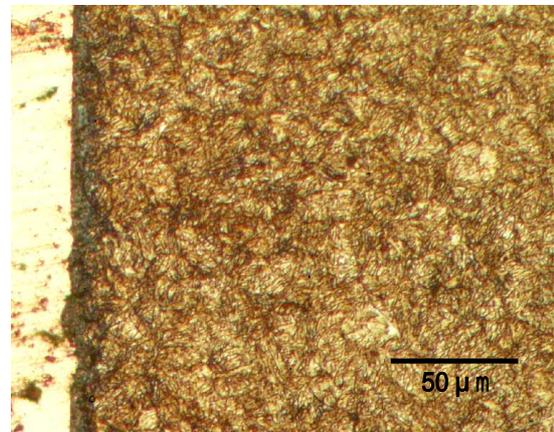
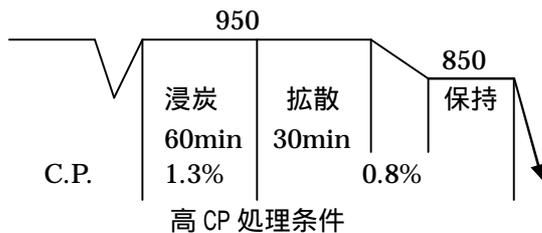


写真1 高 CP 制御処理

7. ランニングコスト比較

いままで述べてきたように変成式に比較して滴注式は浸炭時間を短縮できる結果となっている。実際に付帯設備等を考えたときにどの程度コストを低減できるか算出した。処理条件については変成式、滴注式とも全硬化層深さが 1.0mm になるような処理条件で行っている。滴注式及び変成式の浸炭時間は 122min、153min である。図 4 にそれぞれの経費比較を示す。このように滴注式の場合、変成式に比べ短い時間で浸炭を行うことができるため経費を抑えることが可能である。また、変成炉のような付帯設備を必要としないためメンテナンスコストの削減にもつながる。

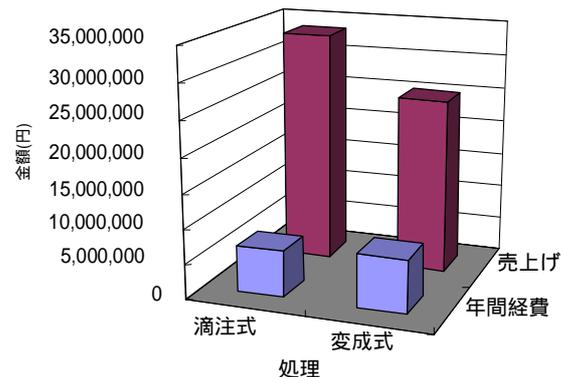


図4 滴注式と変成式の経費比較

8. おわりに

今回変成式と滴注式の比較を行ったが滴注式ガス浸炭は CO 濃度が高いというメリットから浸炭時間の高速化、浸炭均一性に優れているという利点がある。今後、経費削減あるいは環境問題等からなるべく短い時間で多量の製品を処理したいというニーズが高まってくると思われる。その際、品質を維持した状態で処理量を上げるには滴注式は適した炉と言える。当社としては長年滴注式に携わってきた実績を基にさらなる開発を進めユーザーの要望に添った製品を提供していく所存である。