

論 文

UDC 621.785.533 : 669.14.018.298.2

浸炭窒化処理におけるアンモニアガスの挙動*

倉部 兵次郎**

Some Behaviors of Ammonia Gas in Carbonitriding

Hyojiro KURABE

Synopsis:

A study was made of the decomposition of ammonia on the surface of 1% Cr steel and metallic oxide in carbonitriding gas and the control of carbon and nitrogen potential in the atmosphere.

The following results were obtained.

(1) The ammonia decomposition on an Ni-Cr heat-resisting steel used in furnace chamber was more pronounced than on the 1% Cr steel. Accordingly, the coating of heat-resisting steel with stable oxide, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 etc, was needed to inhibit ammonia decomposition and to keep uniform atmosphere for ammonia content.

(2) Case depth uniformity in carbonitriding depend predominantly on ammonia uniformity within furnace chamber atmosphere. The circulation of atmospheric gas with a flow rate above $110 \text{ cc/cm}^2\text{-min}$ on the steel surface was required to obtain uniform case depth.

(3) The carburizing gas generated from propane gas, formed a very thin oxide film on the surface of 1% Cr steel at lower temperature, which had harmful effect on inhibition of ammonia decomposition. The addition of small amount of HCl gas to the atmosphere during heating to carbonitriding temperature was beneficial in avoiding this harmful effect.

(4) The carbon potential and nitrogen potential of atmosphere within furnace chamber were determined from carbon and nitrogen activities in carbonitrided case having austenite structure.

(5) $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$ atmosphere without weak oxygen potential is more suitable for carbonitriding than $\text{N}_2\text{-CO-CO}_2$ atmosphere, because the latter atmosphere had harmful effect on inhibition of ammonia decomposition on account of formation of very thin inner oxide film on the steel.

(Received Jan. 9, 1973)

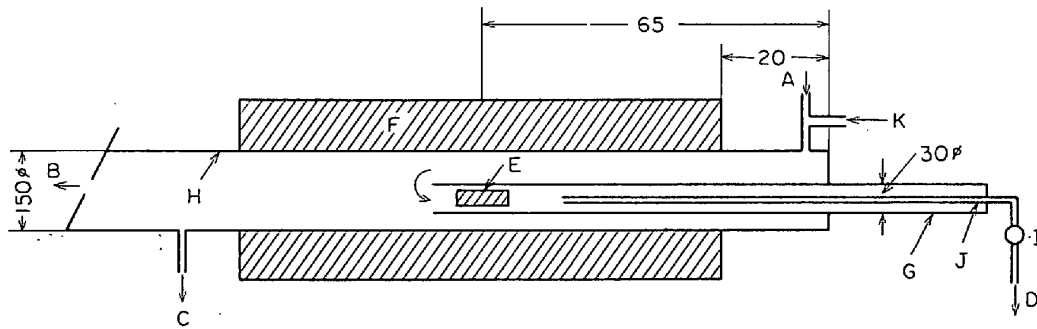
1. 緒 言

最近自動車、機械工業の発達に伴い、動力伝達部品の表面硬化法としていろいろな方法が研究され、徐々に実用化されているが、この種の表面硬化法としては、ガス浸炭法が最も一般的でまた技術的にほぼ確立した状態にある。一方このガス浸炭法と類似な方法で、浸炭層に少量の窒素を拡散させることにより、浸炭層の主要な性質である耐摩耗性、耐焼もどし軟化抵抗、耐疲れ性を改善させるための方法として、ガス浸炭窒化法がある。同法は浸炭ガスに少量の NH_3 ガスを添加し、浸炭と同時に少量の窒素を拡散させる方法で、原理的にはガス浸炭法と同じであるが現在まで広く利用されていない。この原因は浸炭窒化ガスの NH_3 が炉内で分解し、雰囲気内の NH_3 濃度が不均一になるため、被処理鋼全体を均一に浸炭窒化できないことにある¹⁾²⁾。

そこで本研究では浸炭窒化ガスにおける NH_3 の分解をできるかぎり抑制し、炉内雰囲気全体を均一なアンモニア濃度に保持するための方法について検討した。すなわち炉内の炉壁煉瓦および耐熱鋼治具の表面は操業条件からみて金属酸化物の状態にあるが、一方炉内に装入された被処理鋼は、普通プロパンを變成した浸炭ガスを用いているので弱い酸素ポテンシャルをもつ雰囲気中で処理されるため、表面層に酸素を固溶した薄い内部酸化層を形成した状態にある³⁾。このような条件を考慮して本研究では炉内構造材料および装入鋼の表面状態が NH_3 の分解に対しどのような影響をあたえるかを調べ、さらに NH_3 の分解を抑制して炉内雰囲気を均一化するための方法について研究を進めてみることにした。

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和48年1月19日受付

** 金属材料技術研究所



A. Gas inlet B. Gas outlet C, D. Sampling gas outlet E. Specimen F. Furnace G. Silica tube
H. Ni-Cr heat resisting alloy tube I. Pump J. Silica tube K. NH₃ inlet.

Fig. 1. Schematic diagram of the gas carburizing furnace.

Table 1. Chemical composition of 1% Cr steel (%).

JIS	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SCr 21	0.15	0.31	0.76	0.01	0.01	1.01	0.11

2. 供試材と実験方法

2.1 ガス浸炭窒化実験法

実験に使用したガス浸炭炉は均熱帯の大きさが $150\phi \times 150\text{ mm}$ の Lindberg 社の Ni-Cr 系耐熱鋼管製ガス浸炭炉で、プロパンを變成した浸炭ガス ($31.1\% \text{H}_2$, $23.4\% \text{CO}$, $45.3\% \text{N}_2$) を用いた。炉の概要は Fig. 1 に示す。発生機の浸炭ガスの露点はすべて 0°C とし、エンリッチガスを添加しなかつた。また浸炭ガスに添加する NH_3 は、市販の工業用 50 kg ボンベより減圧して直接炉内に通した。

本実験に使用した供試材は肌焼鋼として Table 1 の 1%Cr 鋼を選び、ほかに Degussa Hanau 社製高純度ニッケル線、市販の銅線、18-8ステンレス鋼線、電解マンガン、電解クロムを使用した。

浸炭窒化ガスの NH_3 の分析は試料ガスを 1 l の補集びんで採取し、乾燥窒素ガスをキャリアガスとして脱イオン水に通し、 NH_3 を吸収させた溶液を 0.01 N-HCl 溶液で滴定した。精度は $\pm 0.004\%$ であつた。

浸炭ガスの露点は Alnor 露点計で、 H_2 ガスは島津製ガスクロマトグラフ GC-2B 型で測定した。

2.2 金属酸化物の表面における NH_3 の分解活性化エネルギーの測定法

金属酸化物と NH_3 の分解の関係を調べるため、金属酸化物の表面における NH_3 の分解に際しての活性化エネルギーを求めた。すなわち Fig. 1 の透明石英管 G に試料を装入し、ガス入口 A より $50 \text{ ft}^3/\text{hr}$ ($1.42 \text{ m}^3/\text{hr}$) の浸炭ガスに所定の NH_3 ガスを添加した浸炭窒化ガスを送風し、その一部をポンプ I で吸引して、試料の装入前

と後における残留アンモニア量を分析して、 NH_3 の分解率を測定した。測定温度は $780, 830, 880, 930^\circ\text{C}$ とした。温度の変化によって NH_3 の分解度が異なるため、試料装入前の NH_3 濃度が各温度で約 0.8% になるように添加量を調節した。

活性化エネルギー測定用試料として、材質の種類によって NH_3 の分解がかなり異なるため、試料の大きさも適当に変えた。すなわち 1% Cr 鋼またはアルミナイズド 1% Cr 鋼は $20\phi \times 40\text{ mm}$ の丸棒を用い、高純度ニッケル線、18-8ステンレス鋼線および銅線は 0.5ϕ の線を $10\phi \times 40\text{ mm}$ の石英管に巻きつけて試料とした。電解クロム、電解マンガンは板状のため石英管 G に直接約 80 mm の長さに装入した。1% Cr 鋼を除いた他の試料は、表面を酸化状態にするため、あらかじめ 930°C で 1hr 大気中加熱した。ただし銅線は酸化が著しいため約 3 min とした。酸化物 SiO_2 については NH_3 の分解が遅いため $30\text{ mm}\phi$ の石英管を直接試料とし、同一寸法の高純度アルミナ管を標準として両者の NH_3 の分解の差を測定し、活性化エネルギーを求めた。

2.3 肌焼鋼の表面状態と NH_3 分解についての実験法

つぎに NH_3 の分解におよぼす肌焼鋼表面の影響を Fig. 2 の装置で調べた。すなわち $60\text{ mm}\phi$ の石英管に

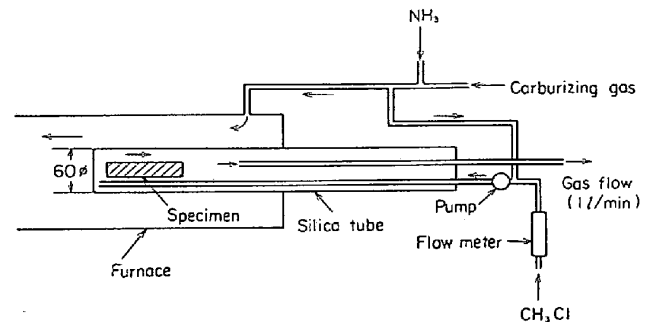


Fig. 2. Schematic diagram of the carbonitriding apparatus.

20φ×100 mm の 1%Cr 鋼を装入し、1 l/min の浸炭窒化ガスを通し、試料表面で分解した後の残留アンモニア量を測定した。なお試料の表面状態を変えるため、浸炭ガスに少量の塩化メチルガス (CH₃Cl) を添加して、試料表面に塩化処理を施した。CH₃Cl は浸炭ガス中で高温では容易に分解し HCl と CH₄ になる。HCl は NH₃ と共存する場合常温近くで白色粉末の NH₄Cl を発生するため、塩化処理中は NH₃ の添加を中止した。

肌焼鋼の表面に生成した Fe₃O₄ または FeCl₂ 皮膜は理学電機製のデフラクトメータを用い、Fe ターゲットにより、ASTM カードで同定した。

なお浸炭窒化温度は普通 NH₃ の分解を考慮して 850 °C を工業的に採用しているが、本実験では実際より高温の 930 °C を主体に調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 炉内構造物が NH₃ の分解におよぼす影響

3.3.1 実験結果

一般に浸炭炉で雰囲気と接する炉内は、炉壁煉瓦、被処理材としての肌焼鋼およびそれらを搬入または保持するための Ni-Cr 系耐熱鋼治具 (普通 25Cr-20Ni 耐熱鋼) からなり、被処理鋼を除いて表面は金属酸化物の状態になっている。一方肌焼鋼の表面は処理中に少量の酸素を固溶して、数ミクロンの内部酸化層を形成した状態にある。

そこでまず金属酸化物を生成した耐熱鋼の表面と代表的な肌焼鋼である 1% Cr 鋼が NH₃ の分解に対しどのような違いがあるかを調べる目的で、実験を進めた。すなわち耐熱鋼として便宜上 18-8 ステンレス鋼線を採用し、大気中で 930 °C 1 hr 酸化させて試料とした。一方 Table 1 の 1% Cr 鋼は線材にして試料とした。実験方法としては 2.2 項の方法に従ったが、石英管 G の代わりに内径 6 mm の透明石英管を用い、0.5 mm φ×120 mm の上記の試料を 4 本装入し、出口における残留アンモニア量を比較した。

この結果を Fig. 3 に示す。図から明らかなように酸化した 18-8 ステンレス鋼の表面は、1%Cr 鋼の表面よりも NH₃ の分解をかなり促進した。このことは治具として使用している Cr-Ni 系耐熱鋼は NH₃ の分解抑制の観点からは望ましい材質でないことを示唆している。

そこで金属酸化物の種類が NH₃ の分解に対しどのような影響をおよぼすかを検討するため、前記 2.2 項で述べた方法で NH₃ の分解における活性化エネルギーを求めた。すなわち測定温度を変えて出口の残留アンモニア量を測定した。その結果の一部を Fig. 4 に示す。同図

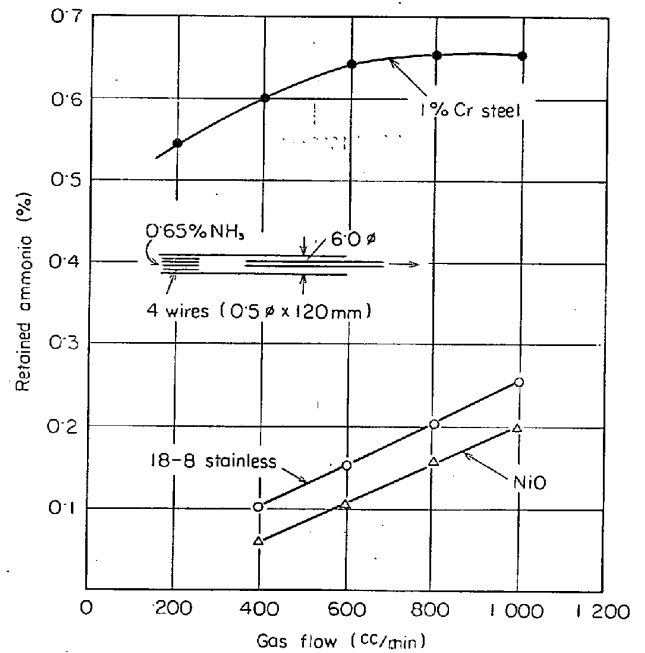


Fig. 3. Comparison of ammonia decomposition on the surfaces of 1% Cr steel and oxidized 18-8 stainless steel in carbonitriding gas at 930 °C.

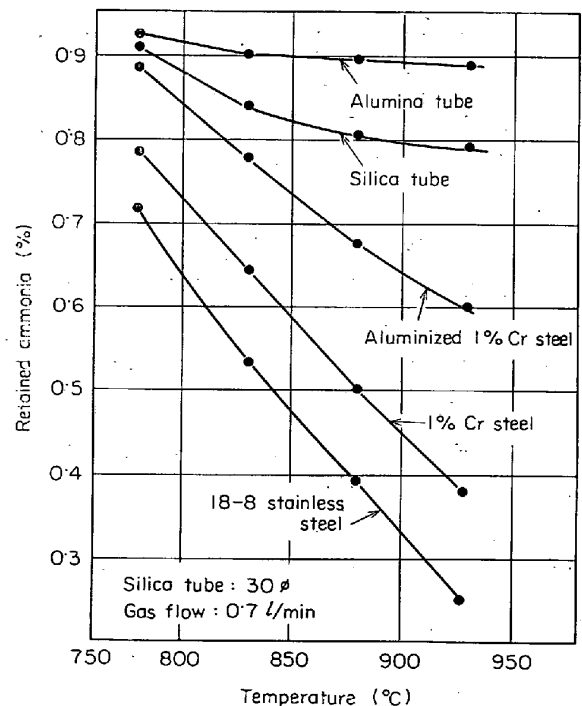


Fig. 4. Effect of temperature and materials on ammonia decomposition in carbonitriding gas.

から明らかなように NH₃ の分解は酸化 18-8 ステンレス鋼、1%Cr 鋼、酸化アルミナイズド 1%Cr 鋼、石英管、高純度アルミナ管の順に減少し、アルミナ管が NH₃ の分解に対し最も安定な材質であることがわかる。次

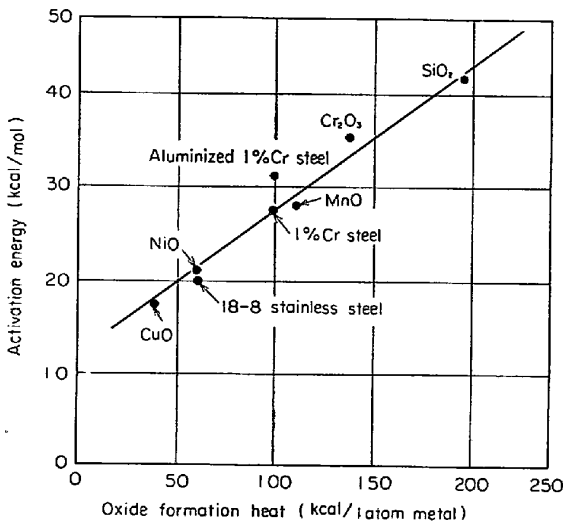


Fig. 5. Relation between activation energy of ammonia decomposition and oxide formation heat for one atom metal.

からわかるように NH₃ の分解活性エネルギーは、NH₃ の分解率の対数と 1/T の関係から求められる。

$$V = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots (1)$$

ここに V は NH₃ の分解速度、A は常数、R はガス常数、T は絶対温度、E は活性化エネルギーである。

このようにして求めた活性化エネルギーと金属酸化物の金属原子 1 コ当りの標準生成熱との関係⁴⁾ を求めると Fig. 5 のようになりほぼ直線関係が認められた。なお 1%Cr 鋼の場合は FeO とした。

3.1.2 考 察

Fig. 5 の結果から NH₃ の分解を抑制する金属酸化物について考えてみると、安定な酸化物ほどよいことになる。したがって炉内構造物の雰囲気と接する表面の材質としては、炉壁煉瓦には高純度アルミナ質煉瓦を使用し、治具は耐熱鋼の表面を Al₂O₃、SiO₂ などの安定な酸化物で被覆するか、またはこれらを生成するような物質で被覆することが望ましい。

なお Fig. 5 においてアルミナイズド 1% Cr 鋼は予想に反し、NH₃ の分解を促進した結果を示した。これはアルミナイズド層の表面の Al₂O₃ の層は、地の Fe-Al 化合物層との接着力が不十分で容易に剝落したためと考えられる。ただし 1% Cr 鋼よりもよい結果を示しているのは Al₂O₃ 層下の化合物層中の Al の効果によるものと考えられる。

3.2 装入肌焼鋼が NH₃ の分解におよぼす影響

3.2.1 実験結果

浸炭窒化ガスの NH₃ 濃度を均一にするため、NH₃ の分解を抑制する方法について 3.1 で検討したように、NH₃ の分解は高温になるほど促進され、完全に抑えるこ

とは困難である。そのため浸炭窒化雰囲気均一化には攪拌が必要となるが、攪拌が不十分な場合炉内の NH₃ が不均一になり浸炭窒化処理も不均一となる。そのため次にアンモニア濃度と浸炭窒化深さの関係を調べた。

2.3 項の実験方法により、20φ×100 mm の 1% Cr 鋼を露点 0°C の浸炭ガスに 6% NH₃ を添加した雰囲気中で、930°C、5hr 浸炭窒化した。炉内のアンモニア濃度は細い石英管を移動し、試料の表面上約 5 mm のところからガスの一部を採取して NH₃ を分析した。全体のガス流量は 1 l/min とした。また浸炭窒化深さは顕微鏡組織から求めた。その結果を Fig. 6 に示す。同図より浸炭窒化深さは雰囲気アンモニア量の増加に対し、ほぼ直線的に増加した。このことから、次に NH₃ の均一化に必要な肌焼鋼の表面におけるガス流量を求めた。2.2 項の実験方法により、一般に用いられている NH₃ の濃度 0.1~0.6% NH₃ から、3つの濃度を選び、それぞれについて流量を変化させた。試料として 20φ×40 mm の 1% Cr 鋼と 0.5 mm φ の線材を用いた。Fig. 7 はその結果を示す。図中の矢印は NH₃ の均一化に必要なガス流量を示している。Fig. 7 の矢印の値と試料の表面積から 930°C における単位面積当たりの雰囲気アンモニア濃度を均一化させるためのガス流量が求まり、その結果を Fig. 8 に示す。すなわち同図から明らかのように浸炭窒化ガスのアンモニア濃度が高くなるほど鋼表面のガス流量も多くする必要があり、一例として 930°C、0.6% NH₃ の場合約 110cc/cm²・min である。

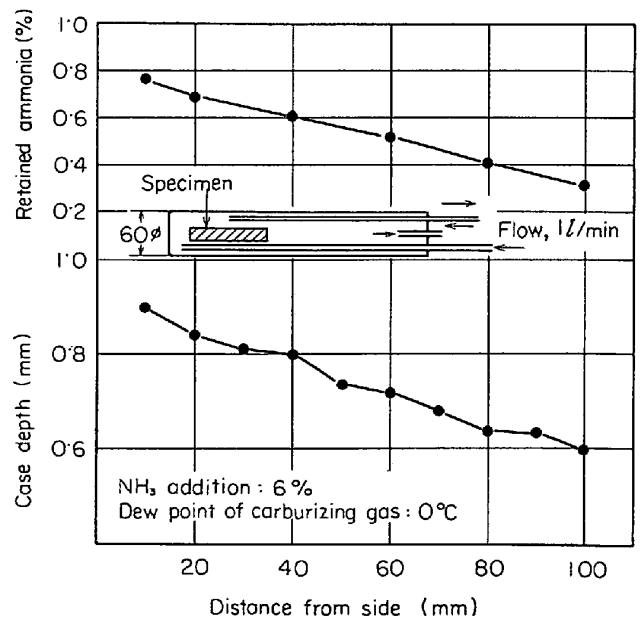


Fig. 6. Influence of ammonia concentration distribution on case depth carbonitrided for 5hr at 930°C.

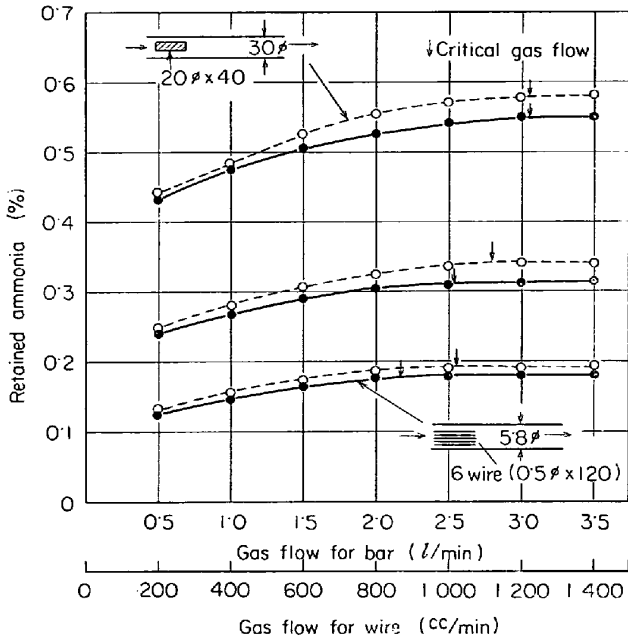


Fig. 7. Effect of gas flow on retained ammonia in unidirectional flow of carbonitriding gas at 930°C.

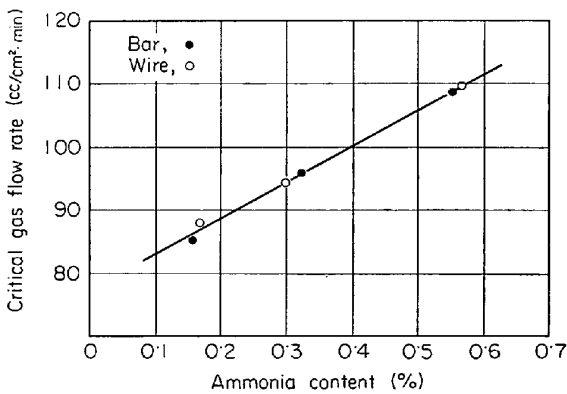


Fig. 8. Relation between ammonia content in carbonitriding gas and critical gas flow rate on the surface of 1%Cr steel to keep a uniform atmosphere at 930°C.

Fig. 8 の妥当性を調べるため 2.2 項と同じ方法で 0.5% NH₃ の浸炭窒化ガスを用い、20φ x 40 mm の 1%Cr 鋼を 5 hr 処理した。その結果ガス流量が 110cc/min·cm² の場合は 1 mm の均一な浸炭窒化層が得られたがガス流量が 90cc/min·cm² の場合は出口側方向に直線的に減少し、出口側端面で 0.65 mm であった。

3.2.2 考察

一般に鉄表面における NH₃ の分解速度は次式で示される⁵⁾。

$$V = K \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで K は温度により定まる定数、P_{NH₃}、P_{H₂} は雰囲気

気内の NH₃ または H₂ の分圧である。(2)式で温度の影響を考慮すると次のようになる。

$$V = K_1 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (3)$$

K₁ は常数で材質により変化しないものと仮定する。(3)式の K₁ が決定されれば浸炭窒化雰囲気における NH₃ の分解速度が求められる。いま一例として、Fig. 7 の線材について初濃度 0.58% NH₃ の濃度曲線では、試料との接触時間が 1 sec になる流量は 1.88 l/min で、そのときの分解率は 7% (1.16 x 10¹⁶ molecules/cm²·sec) である。いま温度 930°C、Fig. 5 の活性化エネルギー 26 kcal、ガス分圧 (mmHg) を代入すると K₁ は 5.02 x 10²³ molecules/cm²·sec となる。

次に(3)式の温度の影響が実測値と一致するかどうかを検討する。Fig. 4 の 1% Cr 鋼の値について、930°C の値を基準にして他の温度について計算した結果を Fig. 9 に示す。すなわち実測値とよい一致を示し、(3)式は浸炭窒化ガスにおける NH₃ の分解速度を求める近似式として利用できる。

また浸炭窒化鋼の表面における NH₃ の分解について次の特長が考えられる。Fig. 5 から明らかなように、浸炭窒化鋼すなわち C、N、O を含むオーステナイト相の状態における NH₃ の分解活性化エネルギーは 26 kcal であるが、一方純鉄の N を含むフェライト相の表面における活性化エネルギーは 38.8 kcal⁶⁾ でかなり高い。この原因として結晶構造の違いが考えられるが、このような大きな差は結晶構造のみでは十分説明できないように思われる。そのためこの差を説明する原因として次の条件が考えられる。すなわち浸炭ガスには少量の H₂O、CO₂、

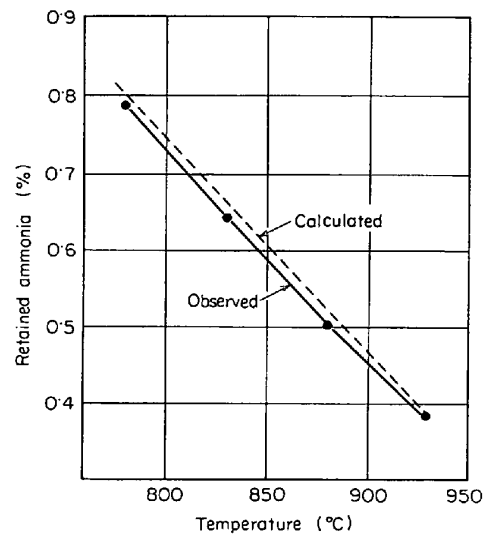


Fig. 9. Effect of temperature on ammonia decomposition in carbonitriding gas.

O_2 が存在し、弱い酸素ポテンシャルを発生し、鋼の表面に約 10 ミクロン程度の内部酸化層⁹⁾を形成し、表面は Fe と O の結合状態になっている。この表面の酸素の影響により活性化エネルギーが低下したものと考えられる。このことは浸炭窒化ガスの NH_3 の分解を抑制するという観点からは、酸素ポテンシャルのない浸炭窒化雰囲気すなわち露点が低く、少量の H_2 を含み N_2 が主成分で、 CH_4 ガスで浸炭する雰囲気が適当であることを示唆する。

3.3 装入肌焼鋼の表面状態が NH_3 の分解におよぼす影響

3.3.1 実験結果

3.2 項でふれたように肌焼鋼表面の酸化状態が、 NH_3 の分解に影響をおよぼすものと考えたが、浸炭ガスは弱い酸素ポテンシャルをもつ雰囲気であるから、低温では鋼の表面に酸化皮膜を形成することが考えられる。そのため昇温途中の酸化皮膜の影響について検討する。最初にこの現象を確認するため、2.2 項の実験方法により、石英管内に約 1m の 1% Cr 鋼帯を装入し、露点 $0^\circ C$ の浸炭ガスで 5 hr 処理して、表面に形成した酸化皮膜の状態を調べた。その結果約 $400^\circ C$ 以上では金属光沢を保持していたが、それ以下の温度では表面が著しく着色し、とくに $300^\circ C$ 前後で著しかった。X線で同定した結果 Fe_3O_4 であることが確認された。そこで肌焼鋼の昇温途中の酸化皮膜の生成が NH_3 の分解におよぼす影響を次に調べた。

2.3 項の実験方法により $20\phi \times 100$ mm の 1% Cr 鋼をあらかじめ露点 $0^\circ C$ の浸炭ガス中で $300^\circ C$, 15 min, 30 min 加熱し、その後炉内に装入して、出口における残留アンモニア量を求めた。Fig. 10 にその結果を示す。同図より、昇温途中の表面の酸化皮膜の生成程度によって NH_3 の分解度が異なることが明らかになった。

次に昇温途中の酸化皮膜の生成を除去するため雰囲気中に HCl ガスを混在させて塩化処理を施した。すなわち前述と同じ条件で試料装入時に 10 min 間 3% CH_3Cl ガスを通し、その後 NH_3 を添加して浸炭窒化した。その結果を Fig. 11 に示す。同図から明らかなように塩化処理により NH_3 の分解が抑制された。すなわち Fe_3O_4 皮膜の生成の阻止効果が認められた。なお図中の窒素量は 5 hr 処理したときの表面 0.1 mm 深さにおける値である。このような効果は昇温後についても期待されることから、試料の昇温後 NH_3 の添加を中止し、3% CH_3Cl を 30 min 添加して塩化処理を施した。その結果昇温途中におけると同様な効果は認められなかった。

塩化処理による鋼の表面の変化を調べるため、1% Cr

鋼を含む浸炭ガスで $300^\circ C$, 5hr 処理し、表面層に生成した塩化物層を X線で同定した結果 $FeCl_2$ であることが確認された。

3.3.2 考察

浸炭窒化処理は一般に $850^\circ C$ で行なわれているが、この処理において一番問題となるのは NH_3 の分解速度である。この場合の NH_3 の分解は Fig. 9 に示したとおり温度により律速される。したがって浸炭窒化処理にお

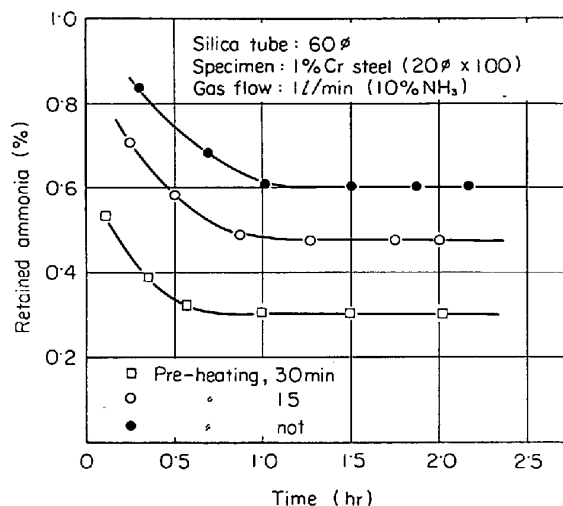


Fig. 10. Effect of pre-heating in carburizing gas at $300^\circ C$ on ammonia decomposition in carbonitriding gas at $930^\circ C$.

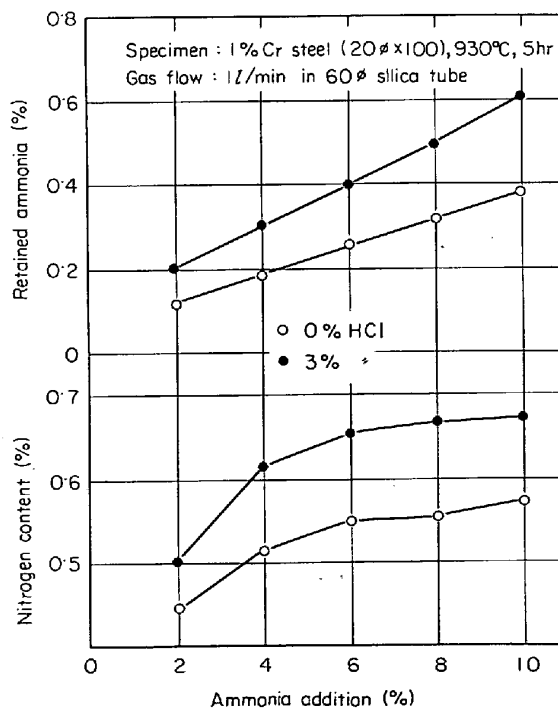
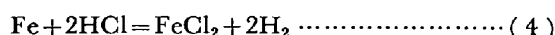


Fig. 11. Effect HCl addition in carburizing gas in the heating time to carbonitriding temperature on ammonia decomposition.

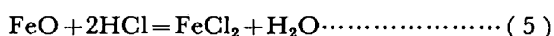
いて NH₃ の分解を論ずる際には、分解が著しく進行する状態で実験する方が、その結果を分析する場合好都合である。またより高温の実験結果から 850°C の現象も類推できることから今回の実験では実際の処理条件よりも多少高い 930°C を採用した。

最初に肌焼鋼の低温酸化について検討する。鋼表面の酸化または還元は雰囲気内の P_{H₂O}/P_{H₂} 比と温度の関係から決定される。0.6% H₂O と 31.1% H₂ を含む露点 0°C の浸炭ガスでは P_{H₂O}/P_{H₂} は 0.019 となり、Fe-H₂O-H₂ 平衡図⁷⁾から調べると Fe₃O₄ を生成する温度範囲は約 300°C 以下である。しかし本実験では約 400°C でやや高いのは浸炭ガス中に酸素ポテンシャルを高める微量の CO₂, O₂ が混在しているためと考えられる。このように昇温途中で形成された Fe₃O₄ 皮膜は浸炭窒化温度では雰囲気酸素ポテンシャルと平衡する Fe と O の結合状態に変化し、前歴の Fe₃O₄ 皮膜の生成程度により最終的な Fe-O 結合状態に違いを生じ、NH₃ の分解に影響をおよぼすものと考えられる。類似の現象として Fe 系触媒による NH₃ の合成反応で、雰囲気内に少量の酸素ガスが存在した場合、合成反応に影響をおよぼすことが認められている。このことは合成反応と分解反応の差はあるが、雰囲気内の酸素ポテンシャルが反応に影響をおよぼすことを十分示唆するものである。このように浸炭窒化処理に際し、NH₃ の分解を抑制するという観点からは装入鋼の昇温途中で生成する Fe₃O₄ 皮膜の発生を阻止することが望ましい。すなわち塩化処理の効果が認められる。その反応は次のように示される。



この反応の自由エネルギーを⁸⁾、たとえば酸化の著しい 300°C について求めると -18 kcal である。浸炭ガスの H₂ を 31.1% とすると HCl は 2.45% となり、そのため 3% HCl の混在する Fig. 11 の結果は、塩化処理の効果を示した。すなわち昇温途中で Fe₃O₄ の代わりに FeCl₂ を生成させることにより、FeCl₂ の融点は 672°C で浸炭窒化温度では蒸発し鋼の表面は清浄になるため、昇温途中の酸化の影響が消失する。

昇温途中の塩化処理の効果は同時に昇温後の装入鋼表面の酸化皮膜の除去にも一応期待されるが、前述のように効果は認められなかった。この原因は次のように考えられる。いま浸炭窒化温度における装入鋼表面の内部酸化層の Fe-O 結合状態を FeO と仮定すれば次のように示される。



この反応の自由エネルギー⁸⁾⁹⁾は 500°C で -9.2kcal, 930°C で -1 kcal で、浸炭窒化温度では還元力が弱く

反応は期待できない。しかし反応速度を吟味するため処理時間を長くして実験したが、塩化処理の効果は認められなかった。

3.4 装入肌焼鋼の表面における炭素量と窒素量の関係

3.4.1 実験結果

浸炭窒化層の表面における炭素量と窒素量はオーステナイト相に共存しているため、相互に影響し合う。そのため浸炭ガスにおける炭素ポテンシャルと表面炭素量の関係および H₂-NH₃ 系雰囲気における窒素ポテンシャルと表面窒素量の関係は、そのまま浸炭窒化雰囲気に適用できない。これらの相互作用を最初に定性的に調べた。すなわち 2.3 項の実験方法により 20φ×100 mm の 1% Cr 鋼を装入して、露点 0°C (0.6% C ポテンシャル) の浸炭ガスに NH₃ を添加し、5hr 浸炭窒化処理を行なった。Fig. 12 は 0.1 mm 深さにおける表面炭素量を示す。同図から明らかなように添加アンモニア量が増加するにつれ表面炭素量が少し低下した。そのためこの関係を定量的に明らかにするため、同様な方法で露点 0°C の浸炭ガスに NH₃ を添加し、2.2 項の石英管を取り除いたガス浸炭炉と 2.3 項の石英管で、930°C, 5hr 浸炭窒化を行なった。この場合雰囲気内の炭素ポテンシャルは一定と考えた。一方窒素ポテンシャルは次式に示される。

$$\text{NH}_3 = N_{\text{inFe}} + \frac{3}{2}\text{H}_2 \dots\dots\dots (6)$$

$$a_N = K \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで a_N はオーステナイト相における窒素の活量、K は温度により定まる平衡定数である。

この窒素ポテンシャルは雰囲気内のアンモニア量に比例するため、試料全体を NH₃ の変化のない雰囲気中で処理する必要がある。しかし本実験のように一方向にガス

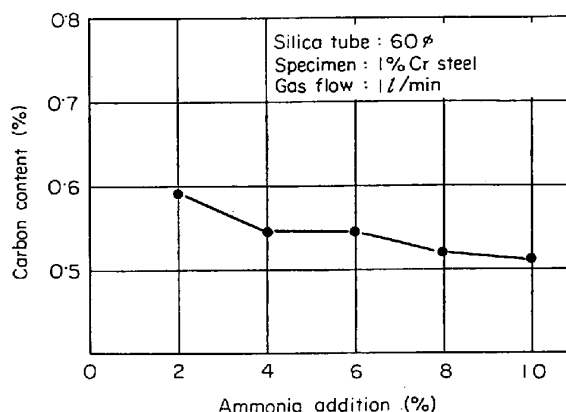


Fig. 12. Effect of ammonia addition in carbonitriding gas on surface carbon content in carbonitrided case at 930°C.

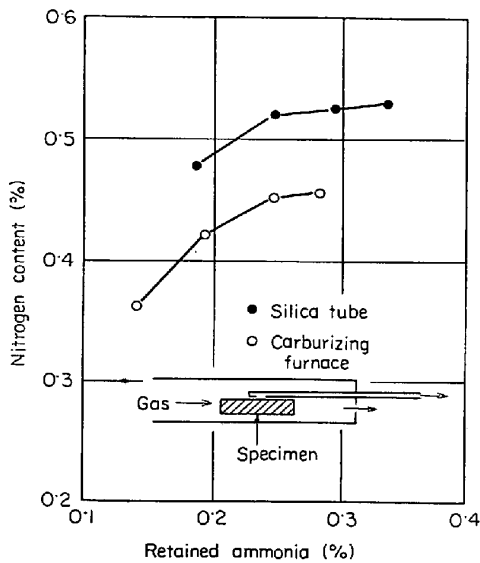


Fig. 13. Relation between retained ammonia on the surface of 1%Cr steel and surface nitrogen content in carbonitrided case at 930°C.

が流れる条件では、入口側と出口側に直線的な濃度勾配が生ずるため厳密な値は得られないが、しかし試料表面の真上では入口側と出口側の濃度差は減少し、濃度勾配は直線関係にあることから試料中央の値で代表できる。得られた結果を Fig. 13 に示す。窒素量は表面 0.1 mm 深さにおける値である。同図からは表面窒素量と残留アンモニア量の間には明瞭な関係は認められない。これは浸炭炉と石英管では NH₃ の分解度が異なり、H₂ の分圧が変化するためである。すなわち鋼の表面窒素量は残留アンモニア量ではなく (7) 式の窒素ポテンシャルで整理すべきであることを示唆する。Fig. 13 の結果を窒素ポテンシャルで整理すると Fig. 14 のようになる。図中の点線は H₂-NH₃ 系で求めた値¹⁸⁾で浸炭も同時に起こされる本実験の結果と一致しなかつた。これは共存する炭素の影響によるものである。

3.4.2 考 察

最初に、肌焼鋼の表面は浸炭窒化温度ではオーステナイト相で C と N は共存状態にあることから両元素の活量におよぼす相互作用を考察する。

この目的に対し次のような方法が考えられる。すなわちオーステナイト相の C の活量は、無限希釈濃度を基準にして次のように示される。

$$a_c = \gamma_c N_c \dots\dots\dots (8)$$

ここで a_c は C の活量、γ は活量係数、N_c は C の原子分率である。N についても同様に表わされる。

$$a_N = \gamma_N N_N \dots\dots\dots (9)$$

一般に活量係数は添加元素の種類と量によつて変化する。WAGNER¹⁰⁾ は共存元素の影響を定量化するため、い

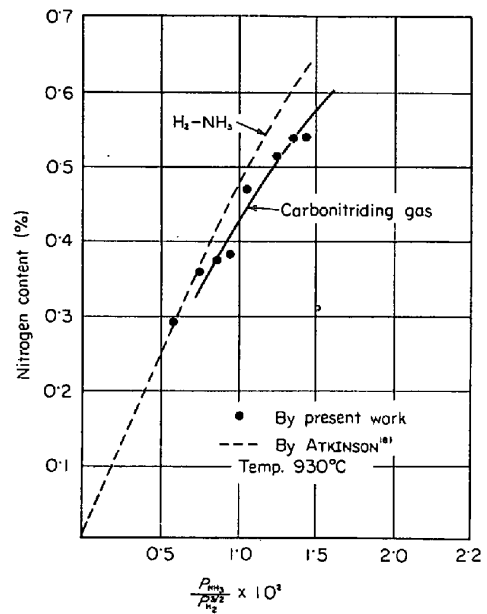


Fig. 14. Relation between surface nitrogen content in carbonitrided case and nitrogen potential in carbonitriding gas.

わゆる相互作用母係数を定義し、それらの関係式を示した。この関係式をもとに浸炭窒化現象を考察してみた。すなわち (8) 式の活量係数 γ_c は C 量と N 量から次のように表わされる。

$$\ln \gamma_c = \epsilon_c^C N_c + \epsilon_c^N N_N \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 $\epsilon_c^C = \partial \ln \gamma_c / \partial N_c$ 、 $\epsilon_c^N = \partial \ln \gamma_c / \partial N_N$ である。

ϵ_c^C は C の活量におよぼす C の相互作用母係数で、 ϵ_c^N は C の活量におよぼす N の相互作用母係数である。N の活量係数も同様に表わされる。

$$\ln \gamma_N = \epsilon_N^N N_N + \epsilon_N^C N_c \dots\dots\dots (10)$$

(9)、(10) 式を (8)、(9) 式に代入すると次のようになる。

$$a_c = e^{\epsilon_c^C N_c + \epsilon_c^N N_N} \cdot N_c \dots\dots\dots (11)$$

$$a_N = e^{\epsilon_N^N N_N + \epsilon_N^C N_c} \cdot N_N \dots\dots\dots (12)$$

(11)、(12) 式より活量を求めるには、4 コの相互作用母係数を知る必要がある。

一方オーステナイト相における C の活量は無限希釈濃度を基準にした場合次式で示される¹¹⁾。

$$a_c = \frac{N_c}{1 - 5N_c} \dots\dots\dots (14)$$

窒素単独の場合も同様に表わされる。(14) 式で示される C または N の活量の式は物理的には次のように説明されている。すなわち C と N は面心立方格子のオーステナイト相の Fe 原子と Fe 原子の間点に侵入するため、侵入 site は 12 コである。C または N 原子 1 コが侵入すると応力の影響により最隣接位置の 12 コの site が空

孔になる。これは原子数にすると 3 コに相当することから侵入型原子 1 コに対し 4 コの site が必要である。また単位格子の Fe 原子は 1 コであるから、両者の和で 5 となり、(14)式の係数 5 が説明されている。浸炭窒化層は化合物すなわち Fe₃C や Fe₄N にくらべ、C または N の濃度がかなり低いので、上述の幾何学的なモデルからも理解されるように侵入後の C と N は同じ挙動を示し、活量に対しても差がないように考えられる。すなわち、

$$\epsilon_C^C = \epsilon_N^N \dots\dots\dots (15)$$

次に ϵ_C^C の実測値は 1000°C で 6.9¹²⁾, 7.5¹³⁾, 7.6¹⁴⁾, 8.9¹⁵⁾ と求められ、温度にほぼ無関係に一定とされている。なお測定値にバラツキが認められるが測定精度のほかに測定に使用した雰囲気により異なり、一般に H₂-CH₄ 系は CO-CO₂ 系よりも低い値を示している。一方 ϵ_N^N は 1000°C で 8.0¹⁶⁾ の値が報告され、両者の値を比較すると(15)式は十分成立するであろう。

次に ϵ_N^N と ϵ_C^C の関係を考察する。 ϵ_C^C について 1050 ~ 1250°C の温度で求められた値¹⁷⁾を、浸炭窒化温度 850°C と 930°C に外挿すると 8.6 と 7.6 となり、この場合温度の影響が認められるがいずれにしても 8.0 に近い値である。このように相互作用母係数は正確に求められていないため、相互関係を正確に判断することはできない。しかしながら上述の値のバラツキ範囲では、浸炭窒化層表面の C 量と N 量は約 5% 以下の精度で求められることから、 ϵ_N^N , ϵ_C^C , ϵ_N^C は 8.0 としても浸炭窒化の操業管理上問題ないものと考えられる。一方次の関係は WAGNER の理論より立証されている。

$$\epsilon_N^C = \epsilon_C^N \dots\dots\dots (16)$$

以上の条件から、(11), (12)式を加えると

$$a_C + a_N = e^{8.0(N_C + N_N)} \cdot (N_C + N_N) = \frac{N_C + N_N}{1 - 5(N_C + N_N)} \dots\dots\dots (17)$$

となる。また次式が得られる。

$$\frac{a_C}{a_C + a_N} = \frac{N_C}{N_C + N_N} \dots\dots\dots (18)$$

(18)式は、雰囲気中の炭素ポテンシャルまたは窒素ポテンシャルの比が、鋼の表面窒素量と炭素量の原子分率の比に等しいことを表わしている。そのため、(17), (18)式により求めた目的とする表面炭素量および窒素量に対するおのおのの活量とポテンシャルがどのような関係にあるかを次に検討する。

最初に N の活量と窒素ポテンシャルの関係を調べる。オーステナイト相の窒素の活量は H₂-NH₃ 系雰囲気中で求められ、 ϵ -窒化物 (Fe₄N) を基準にして次式が与えられている¹⁸⁾。

$$\log a_N' = \log \frac{N_N}{1 - 5N_N} - \frac{747}{T} + 1.453 \dots\dots (19)$$

(19)式の活量の基準を無限希釈濃度に換算すると

$$\log a_N = \log \frac{N_N}{1 - 5N_N} = \log a_N' + \frac{747}{T} - 1.453 \dots\dots\dots (20)$$

ここで a_N' は ϵ -窒化物を基準にしたときの活量、 a_N は無限希釈濃度を基準にしたときの活量である。

鋼の窒化反応の平衡定数が求められれば、(7)式により活量から窒素ポテンシャルが求まる。 a_N' に対する平衡定数 K は 810, 720, 660°C では、 8.9×10^{-2} , 10.6×10^{-2} , 12.3×10^{-2} であることから¹⁸⁾、930°C の K が外挿できる。このように N の活量から窒素ポテンシャルが求まり、浸炭窒化ガスの H₂ は約 31.1% であるから雰囲気内の目的とする NH₃ 量が決定される。

次に C の活量と炭素ポテンシャルの関係も N の場合と同様に求められるが、吸熱性浸炭ガスでは、雰囲気中の露点または CO₂ と平衡炭素量の関係が十分明らかになっているので、C の活量を(14)式に代入して相当する C 量を求めて、それに対する浸炭ガスの露点または CO₂ 量を決定する。

以上の考え方で Fig. 14 の結果を検討した。すなわち雰囲気中の窒素ポテンシャルと炭素ポテンシャル (0.6% C) より活量を求めた。一方その活量に相当する鋼の表面炭素量および窒素量の原子分率の和を求めて両者の関係を図示したのが Fig. 15 である。同図から明らかのように実験結果は(17)式の値とよい一致を示した。

5. 結 言

浸炭窒化ガスにおける NH₃ の分解挙動および炭素ま

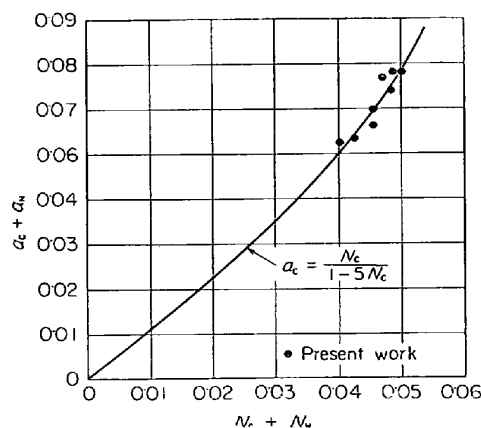


Fig. 15. Relation between activities of carbon and nitrogen and their contents in austenite of carbonitrided case.

なは窒素ポテンシャルのコントロールについて調べた結果次のようなことが明らかになった。

(1) 耐熱鋼治具は、その表面が酸化状態にあるため装入された構造用合金鋼よりも NH_3 の分解を促進する。したがって炉内雰囲気のアモニヤ濃度を均一にするためには NH_3 の分解を抑制する物質たとえば Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , などの単体または複合材で治具表面を被覆するとよい。

(2) 浸炭窒化層のバラツキを少なくするため、装入鋼表面の浸炭窒化ガスの流量を NH_3 の分解速度以上にすることがある。プロパンを變成した浸炭ガスを用いた場合、均一な処理を行なうためには装入鋼表面におけるガス流量は、 930°C で約 $110\text{ cm}^3/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以上必要である。

(3) わずかな酸素ポテンシャルをもつプロパンを變成した浸炭窒化ガスでは、装入された構造用低合金鋼の表面に、昇温途中に極く薄い Fe_3O_4 皮膜が形成し、 NH_3 の分解を促進する。これを除去するため昇温途中だけ雰囲気に少量の塩化水素ガスを添加し、表面に FeCl_2 皮膜を形成させ、昇温中蒸発させることにより、昇温途中の酸化の影響を除去し、 NH_3 の分解を抑制することができる。

(4) 浸炭窒化層における目的とする表面炭素量および窒素量から C および N の活量を求め、これから浸炭窒化雰囲気における炭素ポテンシャルおよび窒素ポテンシャルが決定され、雰囲気をコントロールできる。

(5) 弱い酸素ポテンシャルをもつプロパンを變成した浸炭窒化ガスでは、装入鋼の表面に形成した内部酸化層のため NH_3 の分解が促進される。そのため酸素ポテンシャルのない $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$ 系雰囲気が浸炭窒化ガスとして適当である。

終わりに本研究を行なうにあたり、有益なる助言を賜わった金属材料技術研究所牧口利貞博士、郡司好喜博士実験に際しご協力下さった当研究所の浅井義一氏清水哲夫氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) M. MOUFLARD: Ingrs. Auto., 44 (1971), p. 19
- 2) 新美: 日本金属学会会報, 7(1968) 2, p. 81
- 3) 市原, 各和: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 307
- 4) 田中, 田丸: 触媒, 4(1962), p. 328
- 5) M. I. TIMKIN and V. PYZHEV: Acta Physicochim., USSR, 12(1940), p. 327
- 6) LONGAN and C. KEMBALL: Trans. Faraday Soc., 54(1958), p. 922
- 7) B. NEUMAN and G. KÖHLER: Z. Electrochem., 34(1928), p. 218
- 8) H. KELLOG: Trans. AIME, 188 (1950), p. 862
- 9) F. D. RICHARDSON and J.H.E. JOFFE: JISI, 160 (1948), p. 261
- 10) C. WAGNER: Thermodynamics of alloy, p. 51, Addition-Wesley, Cambridge, Mass, (1952)
- 11) L. KAUFMAN, et al.: Decomposition of Austenite by Diffusion-Controlled Process, p. 313~352, Interscience, New York, (1962)
- 12) R. J. BRIGHAM and J. S. KIRKALDY: Trans. AIME, 227(1963), p. 538
- 13) A. J. HECKLER and P. G. WICHELL: Trans. AIME, 227(1963), p. 732
- 14) R. P. SMITH: Trans. AIME, 233(1965), p. 397
- 15) L. C. BROWN and J. S. KIRKALDY: Trans. AIME, 227(1963), p. 1461
- 16) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and R. REIDERS: Stahl u. Eisen, 83(1963), p. 93
- 17) 盛, 一瀬, 丹波, 久我: 日本金属学会誌, 31 (1967) 7, p. 887
- 18) D. ATKINSON and C. BODSWORTH: JISI, (1970) 7, p. 587