

# SUJ2の浸炭窒化処理に及ぼす炭素の活量およびベースガス組成の影響

大木 力\*

The Effect of Carbon Activity and Base Gas Compositions for Carbonitriding of SUJ2 Steel

Chikara OHKI

**Synopsis :** We have been investigating the nitrogen penetration mechanism into high carbon chromium bearing steel JIS-SUJ2 on carbonitriding processes. In the course of carbonitriding experiments under various conditions and EPMA analyses, the influences of carbon activity and base gas components on nitrogen penetration behavior were examined. As a result, the nitrogen penetration content of steel increased with the decrease of carbon activity and  $H_2$  partial pressure, and with the increase of undecomposed  $NH_3$  partial pressure. While, the partial pressures of  $CO$  and  $N_2$  had almost no effect.

**Key words :** high carbon steel; heat treatment; JIS-SUJ2; carbonitride.

## 1. 緒言

本報での浸炭窒化処理は鋼を $\gamma$ 域以上に加熱して炭素と窒素を侵入拡散させた後、焼入を行う処理を指す。浸炭窒化処理は、疲労強度向上等を目的に一般的に用いられている熱処理方法である。軸受用鋼に対しても古くから多く適用されており、軸受の異物混入潤滑下での寿命向上に効果のある事が確認されている<sup>1)</sup>。

浸炭処理時の炭素の侵入メカニズムはよく知られている。その一方で、浸炭窒化処理時の窒素侵入メカニズムに関する研究は最近活発になっているが<sup>2)</sup>、軸受鋼のような高炭素鋼に対する処理についての研究は少ない。著者ら<sup>3,4)</sup>は高炭素クロム軸受鋼SUJ2への浸炭窒化処理実験を系統立てて行い、窒素侵入メカニズムを明確にすることを試みてきた。

本報では、SUJ2への浸炭窒化処理時における窒素侵入挙動に及ぼす炭素の活量およびベースガス成分分圧の影響について調査した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験炉と雰囲気測定方法

本研究の実験には、バッチ型熱処理炉（容積120L）を用いた。浸炭窒化処理時の雰囲気管理は、非分散型赤外吸収法により $CO$ 、 $CO_2$ 分圧、熱伝導度法により $H_2$ 分圧、ガスクロマトグラフィーにより $NH_3$ 分圧を測定することにより行った。

### 2.2 供試材と試験片内部の窒素濃度測定方法

供試材には、全て同一ロットの高炭素クロム軸受鋼SUJ2を用いた。Table 1に化学成分を示す。試験片形状は、 $\phi 38 \times \phi 30 \times t 10$ のリング形状とした。

試験片内部の窒素濃度測定は、EPMAの線分析（スポット径 $2\mu m$ 、測定間隔 $2\mu m$ ）によって実施した。測定対象は、炉内中央に配置した試験片とした。Fig. 1の概略図に示すように、浸炭窒化処理後（焼入後）の試験片を半径方向に切断し、その切断面の外径側幅中央から内径側に向かって窒素濃度が事実上0となる深さまで測定した。

窒素侵入量は、試験片に侵入した単位面積当りの窒素の重量として定義する。本研究では、EPMAによる分析で得られた窒素濃度分布を窒素濃度が事実上なくなるまで深さ

Table 1. Chemical compositions of JIS-SUJ2 used (wt%).

| C    | Si   | Mn   | P     | S     | Ni   | Cr   | Mo   | Cu   | O (ppm) |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|---------|
| 0.99 | 0.26 | 0.44 | 0.012 | 0.006 | 0.08 | 1.46 | 0.03 | 0.15 | 9       |

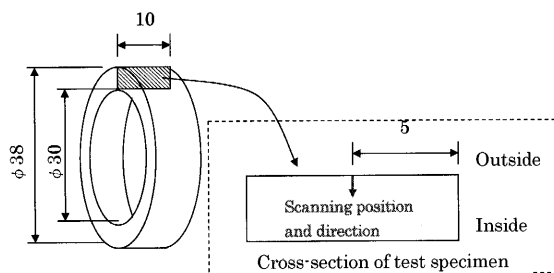


Fig. 1. Dimensions of test specimen and scanning position and direction for EPMA line analysis.

方向に積算し、母材の比重を  $7.85 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$  として、窒素の重量に換算した。

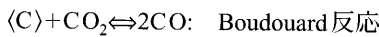
### 2.3 浸炭窒化処理時の雰囲気管理

本研究では浸炭窒化処理時に2種類のベースガスを用いた。浸炭窒化処理に及ぼす炭素の活量の影響を調査する際には、原料ガスをプロパンとした吸熱型変成ガスを用いた。ベースガス成分分圧の影響を調査する際には、 $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  をそれぞれ純ガスからマスフローコントローラーで流量管理し、その混合ガスをベースガスとして使用した。

浸炭窒化処理時の炭素の活量は、エンリッチガスであるプロパンガスまたは  $\text{CO}_2$  の純ガスを、マスフローコントローラーを介してフィードバック制御した。炉内への  $\text{NH}_3$  添加は、未分解  $\text{NH}_3$  分圧が一定となる様に、マスフローコントローラーを介して管理した。

### 2.4 炭素の活量について

本研究での炭素の活量の計算には、Boudouard反応を用いた。その平衡反応式を(1), (2), (3)式に示す。



$$a_c = \frac{[P_{\text{CO}}]^2}{K_1 \cdot [P_{\text{CO}_2}]} \dots\dots\dots(1)$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta G_T^\circ = 172500 - 175.6 \cdot T \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 $a_c$ : 炭素の活量,  $K_1$ : 平衡定数,  $R$ : ガス定数 ( $8.31441 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ),  $T$ : 絶対温度 (K),  $\Delta G_T^\circ$ : 標準生成自由エネルギー<sup>5)</sup>,  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  はそれぞれ  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  の分圧 (atm) である。

活量の定義上、 $a_c > 1$  となることは有り得ない。しかし、(1)式で表される様に、ある雰囲気では計算上  $a_c$  の値として1より大きくなる雰囲気での浸炭窒化処理も実施可能である<sup>6)</sup>。本研究ではその影響も調査するため、(1)式を(1')式の様定義しなおし、これを実験のパラメータとして使用した。

$$a_c^* = \frac{[P_{\text{CO}}]^2}{K_1 \cdot [P_{\text{CO}_2}]} \dots\dots\dots(1')$$

ここで、 $a_c^* \leq 1$  のとき、 $a_c^* = a_c$  (炭素の活量),  $a_c^* > 1$  のとき、 $a_c^*$  は(1')式で表される変数 (炭素の活量に相当する変数) である。

### 2.5 実験条件

#### 2.5.1 炭素の活量の影響

浸炭窒化処理に及ぼす炭素の活量の影響調査では、全ての実験条件において、加熱温度を  $850^\circ\text{C}$ 、試験片表面積を約  $9000 \text{ mm}^2$ 、ベースガス流量を  $11.5 \text{ L/min}$ 、浸炭窒化処理時間を  $9000 \text{ s}$ 、炉内圧力を  $1.03 \text{ atm}$  とした。浸炭窒化処理時のヒートパターンは Fig. 2(a) であり、全ての条件で同一

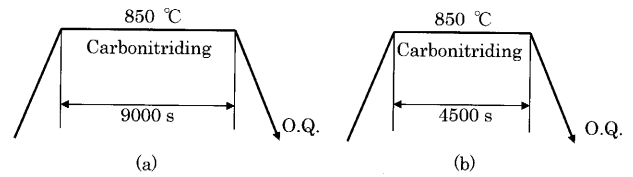


Fig. 2. Heat patterns.

Table 2. Conditions for experiments to investigate the influence of base gas components.

| Partial pressure of undecomposed $\text{NH}_3$ (atm) | Flow rate* (L/min) |              |             |       | Duration (s) |
|--|--------------------|--------------|-------------|-------|--------------|
|  | $\text{H}_2$       | $\text{N}_2$ | $\text{CO}$ | Total |              |
| 0.0010   | 6.9                | 3.45         | 1.15        | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 6.9                | 2.30         | 2.3         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 6.9                | 2.30         | 2.3         | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 6.9                | 0            | 4.6         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 6.9                | 0            | 4.6         | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 1.15               | 9.2          | 1.15        | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 1.15               | 9.2          | 1.15        | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 1.15               | 8.05         | 2.3         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 1.15               | 8.05         | 2.3         | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 1.15               | 5.75         | 4.6         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 1.15               | 5.75         | 4.6         | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 3.45               | 5.75         | 2.3         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 3.45               | 5.75         | 2.3         | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 3.45               | 6.9          | 1.15        | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 3.45               | 6.9          | 1.15        | 11.5  | 9000         |
| 0.0010   | 3.45               | 3.45         | 4.6         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 3.45               | 3.45         | 4.6         | 11.5  | 9000         |
| 0.0021   | 6.9                | 3.45         | 1.15        | 11.5  | 4500         |
| 0.0021   | 1.15               | 9.2          | 1.15        | 11.5  | 4500         |
| 0.0021   | 1.15               | 8.05         | 2.3         | 11.5  | 4500         |
| 0.0021   | 1.15               | 5.75         | 4.6         | 11.5  | 4500         |
| 0.0021   | 3.45               | 5.75         | 2.3         | 11.5  | 4500         |
| 0.0021   | 3.45               | 6.9          | 1.15        | 11.5  | 4500         |
| 0.0021   | 3.45               | 3.45         | 4.6         | 11.5  | 4500         |

\* measured values at  $25^\circ\text{C}$  and 1 atm

とした。ここで変更する実験条件は、 $a_c^*$ 、未分解  $\text{NH}_3$  分圧の2つである。 $a_c^*$  は、0.78, 0.89, 0.94, 0.98, 1.03, 1.08 の6水準とした。未分解  $\text{NH}_3$  分圧は、 $0.36 \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{ atm}$  の範囲で、様々に設定した。なお、各々の実験において  $a_c^*$ 、および、未分解  $\text{NH}_3$  分圧はともに一定に保った。

#### 2.5.2 ベースガス成分分圧の影響

浸炭窒化処理に及ぼすベースガス成分分圧の影響調査では全ての実験条件において、加熱温度を  $850^\circ\text{C}$ 、試験片総表面積を約  $9000 \text{ mm}^2$ 、 $a_c^*$  を 0.98、炉内圧力を  $1.03 \text{ atm}$  とした。浸炭窒化処理時のヒートパターンは Fig. 2(a), (b) の2種類である。

本実験に用いた各ベースガス成分の流量、未分解  $\text{NH}_3$  分圧、処理時間を Table 2 に示した。 $\text{H}_2$  ガス流量は  $1.15 \sim 6.9 \text{ L/min}$ 、 $\text{N}_2$  ガス流量は  $0 \sim 9.2 \text{ L/min}$ 、 $\text{CO}$  ガス流量は  $1.15 \sim 4.6 \text{ L/min}$  の範囲で様々に設定し、それぞれの実験条件において、混合ガス流量として合計  $11.5 \text{ L/min}$  になる様に調整した。未分解  $\text{NH}_3$  分圧は  $0.0010, 0.0021 \text{ atm}$  の2水準とし、処理時間は  $4500 \text{ s}, 9000 \text{ s}$  の2水準とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 窒素侵入挙動に及ぼす炭素の活量( $a_c^*$ )の影響

Fig. 3 に、 $a_c^*$  を 0.89、未分解  $\text{NH}_3$  分圧を  $0.0026 \text{ atm}$ 、 $\text{H}_2$  分

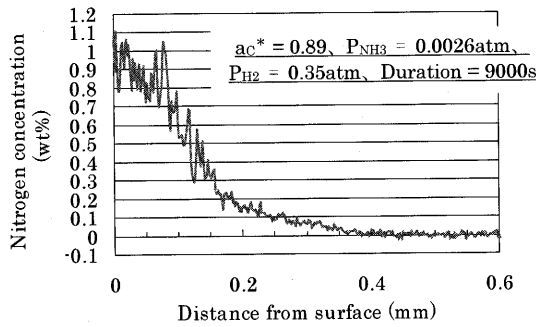


Fig. 3. An example of nitrogen concentration distribution.

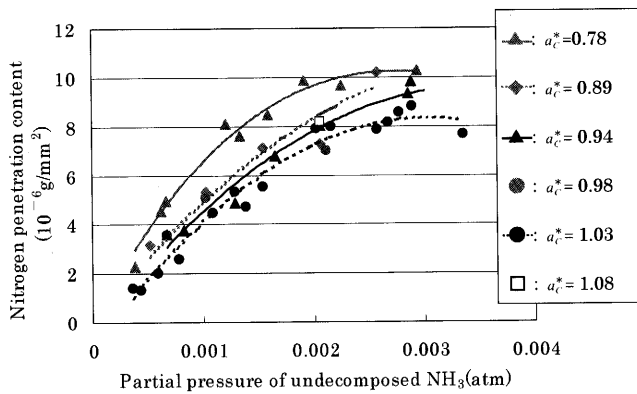


Fig. 4. Relationship between partial pressure of undecomposed NH<sub>3</sub> and nitrogen penetration content.

圧を 0.35 atm、処理時間を 9000 s とした場合の EPMA 分析結果を例示する。各実験の EPMA 分析結果から、各実験条件における窒素侵入量を算出し、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧と窒素侵入量の関係を整理した。Fig. 4 に結果を示す。窒素侵入量は未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の上昇に伴って増加した。また、 $a_C^* = 0.78, 1.03$  において、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧がある値以上になると窒素侵入量が飽和する傾向にあった。 $a_C^* = 0.89, 0.94, 0.98, 1.08$  の実験ではプロット数が少ないためその傾向を確認出来ないが、 $a_C^*$  の値が近いので、同様の傾向を示すものと考えられる。

また、同一の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧において  $a_C^*$  が小さい場合、窒素侵入量の多くなる傾向がある。Fig. 5 に未分解 NH<sub>3</sub> 分圧が約 0.0015 atm の時の  $a_C^*$  と窒素侵入量の関係を示す。

Fig. 6 に未分解 NH<sub>3</sub> 分圧と表面窒素濃度の関係を示す。窒素侵入量と同様に、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の上昇に伴って表面窒素濃度は上昇し、やがて一定値に飽和する傾向にある。この一定値をここでは表面窒素濃度の飽和値と呼ぶ。今回の実験範囲内では未分解 NH<sub>3</sub> 分圧 0.002 atm 以上のとき、全ての  $a_C^*$  で表面窒素濃度は飽和値を示している。Fig. 7 に  $a_C^*$  を横軸、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧 0.002 atm 以上での表面窒素濃度を縦軸とし、実験結果を整理した。 $a_C^*$  が 0.89~1.08 の範囲では、表面窒素濃度の飽和値は (4) 式で線形近似可能 (寄与率  $r^2 = 0.987$ ) であった。なお、浸炭窒化処理を施した SUJ2 の窒素濃度分布には、Fe<sub>3</sub>(C,N) や CrN 等の析出物

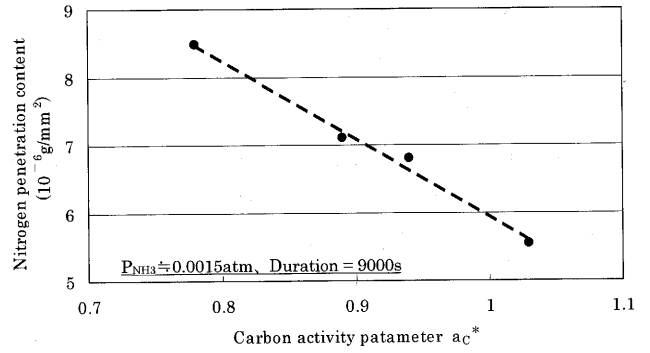


Fig. 5. Relationship between carbon activity  $a_C^*$  and nitrogen penetration content.

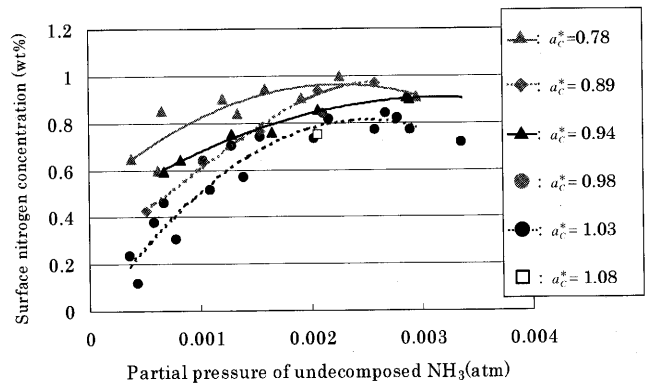


Fig. 6. Relationship between partial pressure of undecomposed NH<sub>3</sub> and surface nitrogen concentration.

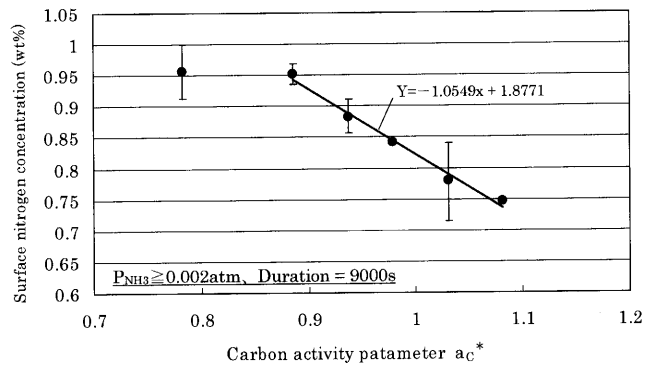


Fig. 7. Relationship between carbon activity  $a_C^*$  and surface nitrogen concentration.

の影響によるものと考えられる窒素濃度の局所的な上昇が多く見られ、正確に母地の窒素濃度を抽出することは出来ない。従って、表面窒素濃度は析出物内の窒素濃度も含めて捉えることとし、「析出物と母地を含めた、窒素の平均的な濃度」とした。具体的には、EPMA 分析結果の窒素濃度について、表面から 8 μm 深さ (2 μm 間隔の 4 プロット分) まで平均した値を表面窒素濃度として定義した。

$$[A_s] = \frac{-1.055 \cdot a_C^* + 1.877}{100} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $A_s$  : 表面窒素濃度の飽和値 (重量比率) である。

鋼中の窒素濃度分布が例えばガウスのエラー関数に従う場合、浸炭窒化処理時間が同じであれば、表面窒素濃度と窒素侵入量は1対1に対応する。しかし、Fig. 4とFig. 6を比較すると、浸炭窒化処理時間と表面窒素濃度が同じでも、雰囲気条件の違いによっては窒素侵入量に差の生じる場合があった。これは、表面窒素濃度が飽和値を有することに原因があると考えられる。

3.2 窒素侵入挙動に及ぼすベースガス成分分圧の影響

EPMA分析結果から、各実験条件における窒素侵入量を算出し、窒素侵入量に及ぼす各成分分圧の影響を調査した。処理時間9000sにおける窒素侵入量を目的変数とし、CO, N<sub>2</sub>, 未分解NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>の各分圧を説明変数として、重回帰分析を行った。その結果、CO分圧, N<sub>2</sub>分圧は処理時間9000s後の窒素侵入量に大きな影響を与えず、未分解NH<sub>3</sub>分圧, H<sub>2</sub>分圧の2者によって決まることが分かった(1%有意, 自由度二重調整寄与率0.953)。得られた重回帰式を(5)式に示す。

$$[NPC]=6.092+2139.9 \times [P_{NH_3}]-10.25 \times [P_{H_2}] \dots\dots\dots(5)$$

ここで、NPC：窒素侵入量(10<sup>-6</sup>g/mm<sup>2</sup>), P<sub>H<sub>2</sub></sub>：水素分圧(atm), P<sub>NH<sub>3</sub></sub>：未分解NH<sub>3</sub>分圧(atm)である。

処理時間9000sの窒素侵入量をZ軸とし、未分解NH<sub>3</sub>分圧, H<sub>2</sub>分圧をX, Y軸として表した3次元グラフをFig. 8に示す。なお、実験結果のプロット間の補完は曲面近似をしており視覚的に捉え易い様にしてある。Fig. 8より、未分解NH<sub>3</sub>分圧の増加, H<sub>2</sub>分圧の減少に伴って、処理時間9000sの窒素侵入量が増加する傾向を確認出来る。

処理時間4500sでの窒素侵入量とH<sub>2</sub>分圧の関係をFig. 9に示す。処理時間4500sの実験結果からも、窒素侵入量に及ぼすH<sub>2</sub>分圧の影響を確認することが出来る。処理時間9000sの場合と同様に、H<sub>2</sub>分圧の減少に伴って窒素侵入量は減少している。

4. 考察

ここではSUJ2の浸炭窒化処理における、窒素の侵入速度を表す式を考える。

浸炭処理の場合、カーボンポテンシャル(C.P)値、浸炭時間、処理温度が同一であっても、雰囲気成分の違いによって浸炭深さが違うという事実が明らかにされている<sup>7)</sup>。このことは、鋼への浸炭を反応速度論として捉える必要があることを示唆しており、それに対してNeumann<sup>7)</sup>らは、炭素移行係数βという形でまとめた。炭素移行係数βを含めた炭素侵入速度は(6)式によって表される。

$$q=\beta(C_G-C_S) \dots\dots\dots(6)$$

ここで、q：炭素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s), β：炭素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s), C<sub>G</sub>：最終的に到達し得る炭素濃度(重量比率),

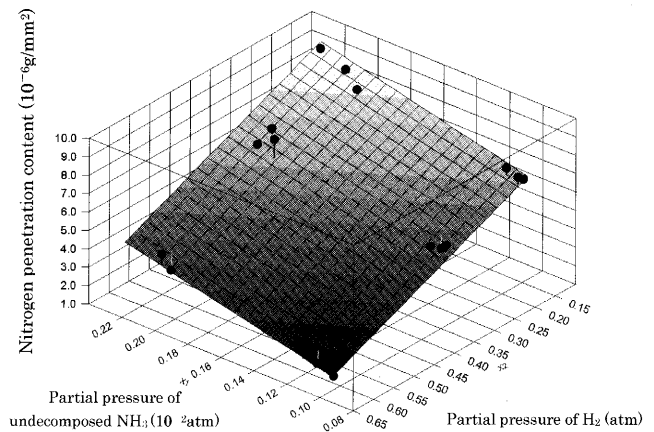


Fig. 8. Relationship among partial pressures of undecomposed NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>, and nitrogen penetration content for duration of 9000 s.

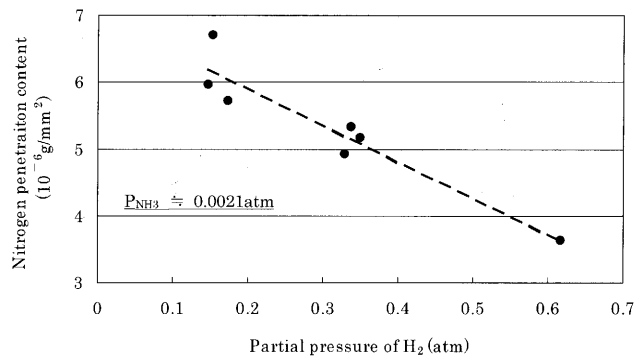


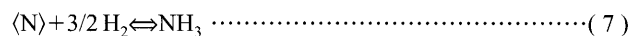
Fig. 9. Relationship among partial pressures of H<sub>2</sub> and nitrogen penetration content for duration of 4500 s.

C<sub>S</sub>：被処理材の最表面の炭素濃度(重量比率)である。

最終的に到達し得る炭素濃度C<sub>G</sub>はカーボンポテンシャルに相当し<sup>8)</sup>、カーボンポテンシャルはa<sub>C</sub>(炭素の活量)と炭素の固溶限濃度A<sub>S</sub>の積として定義されるため、(6)式は(6')式の様に表される。

$$q=\beta(a_C \cdot A_S-C_S) \dots\dots\dots(6')$$

一方、SUJ2の浸炭窒化処理時における窒素侵入メカニズムが(7)式の平衡反応で表される<sup>9)</sup>と仮定すると、平衡定数K<sub>X</sub>を表す式は(8)式になる。



$$K_X = \frac{[P_{NH_3}]}{a_N^* \cdot [P_{H_2}]^{3/2}} \dots\dots\dots(8)$$

ここで、a<sub>N</sub><sup>\*</sup>：窒素の活量に相当する未知数, P<sub>H<sub>2</sub></sub>：水素分圧(atm), P<sub>NH<sub>3</sub></sub>：未分解NH<sub>3</sub>分圧(atm)である。

窒素の侵入速度が炭素と同形で表現出来ると仮定すると窒素侵入速度は(9)式で表される。

$$q=\beta(N_G-N_S) \dots\dots\dots(9)$$

$q$  : 窒素侵入速度 ( $\text{g}/\text{mm}^2\text{s}$ ),  $\beta$  : 窒素移行係数 ( $\text{g}/\text{mm}^2\text{s}$ ),  $N_G$  : 最終的に到達し得る窒素濃度 (重量比率),  $N_S$  : 被処理材の最表面の窒素濃度 (重量比率)。

ここで, 炭素侵入の場合と同様に  $N_G$  を  $a_N^* \cdot A_S$  とおけば, (9)式は(9')式になる。

$$q = \beta(a_N^* \cdot A_S - N_S) \dots\dots\dots(9')$$

$A_S$  : 窒素濃度の飽和値 (重量比率)。

Fig. 7に示した実験結果によれば, 表面窒素濃度の飽和値( $A_S$ )は $a_C^*$ の減少に伴って直線的に増加し, (4)式で近似出来る。また,  $a_N^*$ は(8)式により平衡定数 $K_X$ を用いて表される。(9')式に(4), (8)式を代入すれば, 窒素侵入速度式は(10)式になる。

$$q = \beta \left( \frac{[P_{\text{NH}_3}]}{K_X \cdot [P_{\text{H}_2}]^{3/2}} \cdot \frac{(-1.055 \cdot a_C^* + 1.877)}{100} - N_S \right) \dots\dots\dots(10)$$

(10)式によれば, 窒素侵入速度は $a_C^*$ の低下, 未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の増加,  $\text{H}_2$ 分圧の減少に伴って大きくなり, 本研究で得られた実験結果に矛盾しない。従って, 浸炭窒化処理時の窒素侵入速度を表す式に, (6)式で表される炭素侵入速度の考え方と(7)式で表される平衡反応を適用することは, 可能であると考えられる。

### 5. 結言

本研究では, 高炭素クロム軸受鋼SUJ2への浸炭窒化処理における窒素侵入挙動に及ぼす炭素の活量, および, ベースガス成分分圧の影響を調査するための実験を行った。その結果を以下に示す。

(1) 表面窒素濃度(析出物と母地を含めた窒素の平均的な濃度)には, 雰囲気中の $a_C^*$ (炭素の活量に相当する変数)に依存した飽和値が存在する。

(2) 上記(1)の表面窒素濃度の飽和値は,  $a_C^*$ が小さくなるほど高くなり,  $a_C^*$ が0.89~1.08の範囲では直線関係がある。

(3) 窒素侵入量に対して, 炉内雰囲気中の $\text{CO}$ 分圧,  $\text{N}_2$ 分圧は大きな影響を与えない。窒素侵入量に影響を与えるベースガス成分は,  $\text{H}_2$ 分圧のみである。

(4) 窒素侵入量は,  $a_C^*$ の低下, 未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の増加,  $\text{H}_2$ 分圧の減少に伴って増加する。

### 文 献

- 1) N.Tsushima: SAE Technical Paperseries, (1986), 860725.
- 2) S.Narita and K.Yokose: Proc. 61st Cong., JSHT, Tokyo, (2005), 5.
- 3) C.Ohki and M.Kawakita: Proc. 62th Cong., JSHT, Tokyo, (2006), 5
- 4) C.Ohki and M.Kawakita: Proc. 62th Cong., JSHT, Tokyo, (2006), 17
- 5) 化学工学便覧, 化学工学協会編, 丸善, 東京, (1950), 64.
- 6) R.Collin, S.Gunnarson and D.Thulin: *J. Iron Steel Inst.*, (1972), 777.
- 7) F.Neumann and U.Wyss: *H.T.M.*, **49** (1994), 255.
- 8) K.Yokoi and K.Yukitake: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **44** (2004), 281.
- 9) K.Ichii: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **45** (2005), 268.