

SUJ2の浸炭窒化処理後の窒素濃度分布予測

大木 力*

Estimation of Nitrogen Concentration Distribution for Carbonitrided SUJ2 Steel

Chikara OHKI

Synopsis : We have been investigating the nitrogen penetration mechanism carbonitriding into high carbon chromium bearing steel JIS-SUJ2 on carbonitriding processes. Assuming that the penetration mechanisms of nitrogen and carbon are the same, we developed a calculation method in order to estimate nitrogen concentration distribution profiles, which are based on our through experimental data. In our method, the dependencies on carbon activity, partial pressures of H₂ and undecomposed NH₃, and diffusion coefficient of nitrogen are taken into consideration. It was confirmed that the nitrogen concentration distribution profiles predicted by our method agreed well with the experiment results under various conditions. Hence, we deduce that our method is effective in a practical range on carbonitriding processes.

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

1. 緒言

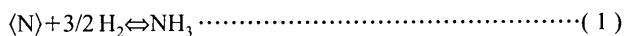
本報での浸炭窒化処理は鋼をA₁変態点以上に加熱して炭素と窒素を侵入拡散させた後、焼入を行う処理を指す。浸炭窒化処理は、軸受用鋼に対しても古くから多く適用されており、軸受の異物混入潤滑下での寿命向上等に効果がある¹⁾。

前報²⁾では、高炭素クロム軸受鋼JIS-SUJ2への浸炭窒化処理時における窒素侵入には①炉内の未分解NH₃分圧、②雰囲気中のa_c^{*}(炭素の活量)、③炉内のH₂分圧の3つの要素が重要であることを実験的に明らかにした。本報では、これらの実験事実を基にした窒素侵入メカニズムと窒素濃度分布の予測方法について述べる。

2. 窒素侵入メカニズムについての仮定

2.1 雰囲気より窒素が鋼に侵入する際の仮定

SUJ2の浸炭窒化処理時における窒素侵入メカニズムは(1)式で表される平衡反応で表される。(1)式の平衡定数K_xを表す式は(2)式となる。



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

ここで、a_N^{*}：雰囲気ガスと鋼の平衡における「窒素の活量に相当する未知数」、分圧の単位はatmである。ここでは(2)式中の平衡定数K_xは未知数のままとする。

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³⁾。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Neumann³⁾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(3)式によって表される。

$$q_C = \beta_C (C_G - C_S) \cdots \cdots (3)$$

ここで、q_C：炭素侵入速度(g/mm²s)、β_C：炭素移行係数(g/mm²s)、C_G：最終的に到達し得る炭素濃度(重量比率)、C_S：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_Gはカーボンポテンシャルに相当し⁴⁾、カーボンポテンシャルは炭素の活量a_Cと炭素の固溶限濃度A_{SC}の積として定義されるため⁵⁾、(3)式は(3')式のように表される。

$$q_C = \beta_C (a_C \cdot A_{SC} - C_S) \cdots \cdots (3')$$

窒素の侵入速度は、侵入メカニズムを炭素と同様と仮定すれば(3)式を参考にして、(4)式のように表される。

$$q_N = \beta_N (N_G - N_S) \cdots \cdots (4)$$

q_N：窒素侵入速度(g/mm²s)

β_N：窒素移行係数(g/mm²s)

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、(4)式中のN_Gをa_N^{*}・A_{SN}とおき、(4')式として表

す。

$$q_N = \beta_N (a_N^* \cdot A_{SN} - N_S) \dots\dots\dots (4')$$

A_{SN} : 窒素濃度の飽和値 (重量比率)

(2)式を(4')式に代入すれば、窒素侵入速度は(5)式で表される。

$$q_N = \beta_N \left(\frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{3/2}} \cdot A_{SN} - N_S \right) \dots\dots\dots (5)$$

(5)式中において、浸炭窒化処理時の雰囲気測定で調査可能な変数は NH_3 分圧と H_2 分圧であり、被処理材内部の窒素濃度分布の実測値より N_S が求まるため (β_N , K_X , A_{SN} と拡散係数 D により、計算で求めることも可能)、(5)式中の未知数は、 β_N , K_X , A_{SN} の3つである。

2.2 被処理材内部の窒素濃度分布に関する仮定

窒素濃度分布形状も炭素の場合と同様に、ガウスのエラー関数に従うものとするれば、それは(6)式で表される。

$$N = N_S \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 N : 位置 X における窒素濃度 (重量比率), N_S : 被処理材の最表面の窒素濃度 (重量比率), X : 被処理材の表面からの距離 (mm), D : 拡散係数 (mm^2/s), t : 処理時間 (s) である。(6)式中における未知数は拡散係数 D であるが、拡散係数は侵入原子の濃度依存性を有する。Gray⁶⁾によれば温度が一定の場合、炭素の拡散係数は(7)式に従う。窒素の拡散係数も同じ式に従うと仮定し、(7)式中の A , B , C を未知数として考える。

$$D = A \exp(B \cdot N + C) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 A , B , C : 定数, N : 侵入原子濃度 (重量比率) である。

(6)式を深さ方向に積分した値に被処理材の比重を乗じた値は、処理時間 t_i における窒素侵入量である。また、(5)式を処理時間 t_i (s) で積分した値も窒素侵入量であるから、(5)、(6)式より(8)式が成り立つ。

$$\int_0^{t_i} q_N dt = Q = \rho \int_0^\delta N dx = \rho \int_0^\delta N_S \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right\} dx \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 Q : 処理時間 t_i (s) における窒素侵入量 (g/mm^2), ρ : 鉄の比重 ($7.85 \times 10^{-3} g/mm^3$), δ : 窒素濃度が事実上無くなる深さ (mm) である。従って、 β_N , K_X , A_{SN} と、 A , B , C の全未知数を実験結果から求めることが出来れば、以上の仮定に基づく窒素濃度分布の予測が可能になる。

3. 実験方法

3.1 実験炉と雰囲気測定方法

本研究の実験方法は、前報²⁾と同じである。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調査は、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 分圧を測定している。

3.2 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 JIS-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、3段バスケットの2段目中央に配置した試験片とした。Fig. 1 に概略図を示すように、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無くなる深さまで測定した。

実験結果の整理に用いる窒素侵入量は、単位面積当たりから試験片に侵入した窒素の重量である。本研究では、EPMA による分析で得られた窒素濃度分布を深さ方向に積分し、母材の比重を $7.85 \times 10^{-3} (g/mm^3)$ として、窒素の重量に換算した。なお、浸炭窒化処理を施した SUJ2 の窒素濃度分布には、 $Fe_3(C,N)$ や CrN 等の析出物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、本研究での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。

3.3 浸炭窒化処理時の雰囲気管理

本研究では浸炭窒化処理に2種類のベースガスを用いた。原料ガスをプロパンとした吸熱型変成ガス、または、 CO , H_2 , N_2 の純ガスを独立して制御した混合ガスを使用した。

Table 1. Chemical compositions of JIS-SUJ2 tested (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

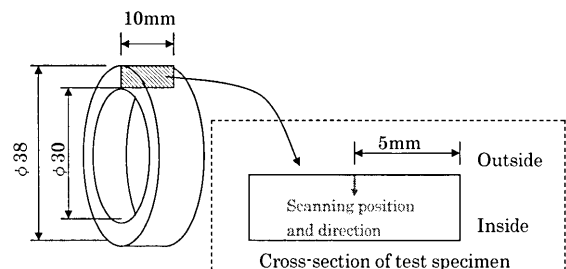


Fig. 1. Dimensions of test specimen and scanning position and direction for EPMA line analysis.

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CO₂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NH₃添加は、未分解NH₃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。

3.4 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反応を用いることにした。

定義上、活量 a_c が1より大きくなることは有り得ない。しかし、ある雰囲気では、計算上 a_c の値が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⁷⁾。本研究ではその影響も調査するため、炭素の活量に相当する変数として(9)式を定義し、これを実験のパラメータとして使用することにした。

$$a_c^* = \frac{[P_{CO}]^2}{K_1 \cdot [P_{CO_2}]} \dots\dots\dots(9)$$

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(9)式で表される変数であり、 K_1 : Boudouard反応の平衡定数である。

3.5 実験条件

本研究の実験は、2項で述べた未知数 $\beta_N, K_X, A_{SV}, A, B, C$ を求めること、及び、仮定した窒化メカニズムと窒素濃度分布予測方法の確度を検証するために実施した。実験条件の一覧をTable 2に示す。全ての実験において、浸炭窒化処理温度は850°C、試験片総表面積は約9000 mm²、ベースガス流量は11.5 L/min、炉内圧力は1.03 atmに統一した。なお、各々の実験において a_c^* 、未分解NH₃分圧及びH₂分圧はほぼ一定に保った。ヒートパターンをFig. 2に示す。

Table 2. Experimental conditions.

Experimental Number	Partial pressure (atm) ¹⁾		a_c^*	Duration (s)
	Undecomposed NH ₃	H ₂		
1)	0.0015	0.320	1.03	1800
2)	0.0015	0.320	1.03	4500
3)	0.0007	0.331	1.03	9000
4)	0.0007	0.327	1.03	4500
5)	0.0010	0.332	0.88	9000
6)	0.0010	0.332	0.88	4500
7)	0.0027	0.332	1.03	4500
8)	0.0027	0.381	1.03	9000
9)	0.0010	0.620	0.98	9000
10)	0.0021	0.160	0.98	9000
11)	0.0026	0.353	0.89	9000
12)	0.0020	0.621	0.97	4500
13)	0.0021	0.623	0.97	9000

1) measured values at 25 °C and 1 atm

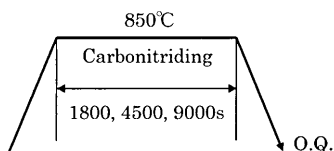


Fig. 2. Heat pattern.

4. 実験結果

4.1 窒素移行係数 β の算出

前報²⁾での実験結果では、窒素侵入量はCO分圧の影響を受けず、N₂分圧の影響も小さかった。また多段階反応の炭素侵入とは違って、鋼への窒素侵入に寄与する反応式は(1)式のみであると考えられるため、窒素の移行係数 β_N は雰囲気によらない可能性がある。窒素の移行係数 β_N は一定と仮定した。

β_N の算出のための実験は、実験番号1)~4)の条件とした。各実験後の試験片をEPMA分析して得られた鋼中の窒素濃度分布をFig. 3に示す。

未分解NH₃分圧、H₂分圧、及び、 a_c^* が等しい条件下では、(5)式中の $\{[P_{NH_3}]/(K_X \cdot [P_{H_2}]^{3/2})\} \cdot A_{SV}$ は一定値となるため、窒素濃度分布の実測値から、窒素侵入速度 q_N (g/mm²s)、表面窒素濃度 N_s (重量比率) を求めることにより、 β_N を算出することが可能である。

実験番号1), 2)の結果から求めた β_N は、 $\beta_N = 1.70 \times 10^{-7}$ (g/mm²s)、実験番号3), 4)の結果から求めた β_N は、 $\beta_N = 1.72 \times 10^{-7}$ (g/mm²s)であった。以降、 β_N の値は、 1.7×10^{-7} (g/mm²s)を用いることとした。なお、窒素濃度の単位をg/mm³とし、鉄の比重を 7.85×10^{-3} g/mm³として計算すると $\beta = 1.7 \times 10^{-7} / 7.85 \times 10^{-3} = 2.17 \times 10^{-5}$ (mm/s)となる。

4.2 窒素濃度の飽和値 A_{SV} の算出

窒素の侵入速度を表す(4')式において、窒素濃度の飽和値 A_{SV} は母地の濃度として定義すべきであるが、実際には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、「析出物と母地を含めた窒素の平均的な濃度」として表面窒素濃度を考える。

前報²⁾の結果によれば、雰囲気中の a_c^* (炭素の活量)に関らず、表面窒素濃度は炉内の未分解NH₃分圧に比例して上昇していくが、未分解NH₃分圧0.002 atm以上ではほぼ飽和する傾向にあった。ここでは、この飽和した値を表面窒素濃度の飽和値と呼ぶ。

前報²⁾での実験結果により、雰囲気中の a_c^* と表面窒素濃度の飽和値は、Fig. 4の関係を示すことが分かっており、 a_c^* が実用的な範囲 ($0.9 < a_c^* < 1.1$ 程度) では、 a_c^* と窒素濃度の飽和値は直線関係にある。これを利用して窒素濃度の飽和値 A_{SV} を決定することにした。Fig. 4の直線部分は線形近似式で表すと、(10)式になる。左辺は飽和窒素濃度を示すため、(10)式を用いて表面窒素濃度の飽和値を A_{SV} とし、 a_c^* の関数として表す。

$$[A_{SV}] = (1.877 - 1.055 \times a_c^*) / 100 \dots\dots\dots(10)$$

4.3 平衡定数 K_X の算出

NH₃と純鉄の平衡反応 ((1)式参照) を表す自由エネルギー差は、NH₃とH₂の $\Delta H_{298}^\circ, \Delta S_{298}^\circ$ ⁸⁾、及び、Nと γ 鉄の自由エネルギーを表す文献値⁹⁾より、(11)式で表すことが

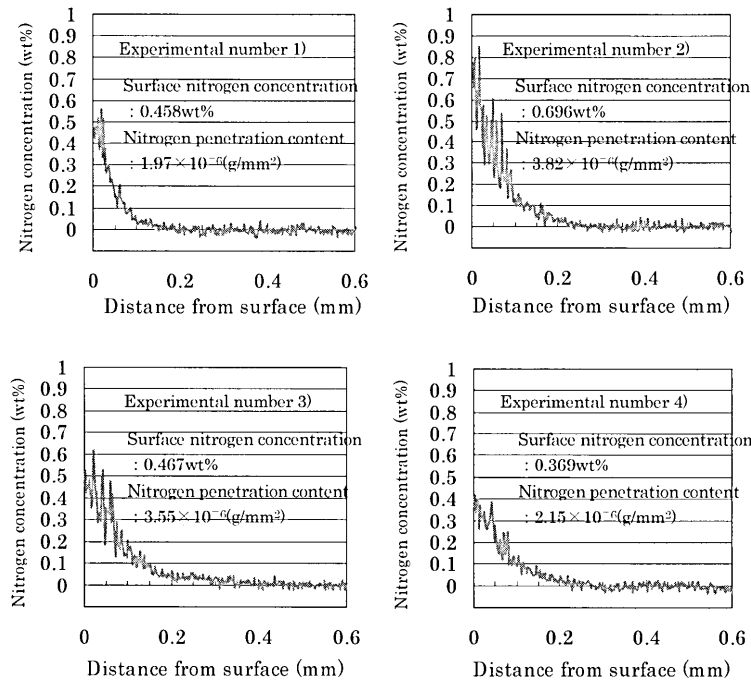


Fig. 3. Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 1)–4).

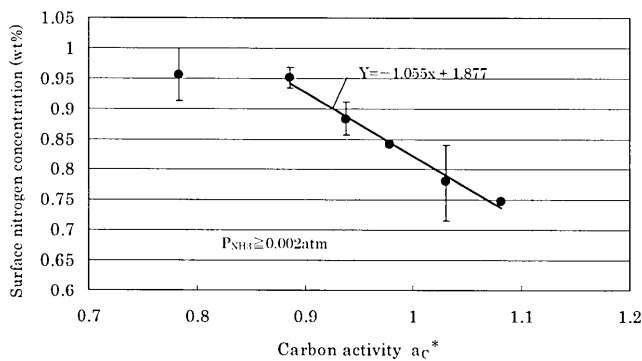


Fig. 4. Relationship between carbon activity a_C^* and surface nitrogen concentration.

出来る。(11), (12) 式より 850°C 下での平衡定数 K を求めると 0.018 と計算される。

$$\Delta G_0^T = -38136 - (-67.263) \times T \dots \dots \dots (11)$$

ここで、 T ：絶対温度 (K), ΔG の単位は J/mol。

$$K = \exp(-\Delta G/RT) \dots \dots \dots (12)$$

ここで、 R ：ガス定数 (8.31441 J/(mol·K))。

しかし(11)式は純鉄との反応においての式であり、 $Fe_3(C,N)$ やCrN等の析出物として窒素が侵入するSUJ2にこのまま適用出来るとは限らない。従って本研究ではこれを未知数とし、SUJ2の浸炭窒化処理に適した平衡定数 K_X を実験結果から求めることにした。

4・1項で求めた窒素移行係数 β_N 、及び、4・2項で求めた窒素濃度の飽和値 A_{SN} 、及び、窒素濃度分布の実測値から求まる最表面の窒素濃度 N_S を(5)式に代入すれば、未知

数 K_X を算出することが出来る。 K_X の算出のための実験は、実験番号 1), 2), 5), 6) とした。実験によって得られた実験番号 5), 6) の鋼中の窒素濃度分布を Fig. 5 に示す。

各実験条件 (Table 2 参照), 及び、表面窒素濃度 (Fig. 2, 4 参照) を(5)式に代入し、 K_X を求めた。その結果を Table 3 に示す。 K_X の値は全て 0.006 程度であった。この計算によって算出された K_X はそれほど精度の高い値であるとは言い難いため、ここでの K_X の値は 0.006 とした。

ここで求めた K_X の値は、上述した NH_3 と純鉄との平衡定数 $K=0.018$ ((12)式参照) の 1/3 である。平衡定数が小さいことは同じ雰囲気下において窒素が侵入し易くなることを表している。従ってSUJ2の浸炭窒化処理時は、 NH_3 と純鉄の平衡反応よりも窒素が入り易くなっているものと考えられる。平衡定数についての詳細は、後に考察する。

4・4 拡散係数 D の算出

(7)式で示した様に鋼内部への窒素の拡散係数は、窒素濃度に依存すると考えられる。純鉄に対しての窒素の拡散係数は金属データブック¹⁰⁾等にある様に、過去の研究によって調査されている。しかし、侵入原子の窒素は炭素と同様に鉄格子の八面体位置¹¹⁾に侵入するため、SUJ2の様な高炭素鋼に対する拡散係数に純鉄の値を使用すれば大きな誤差が生じるものと予測される。従って、実験結果を基にして、SUJ2内部の窒素の拡散係数を求めることにした。

拡散係数の算出は、EPMA分析によって得られた窒素濃度分布の実測値に合致する様に(7)式中の未知数を変更して拡散方程式を数値解析的に解き、試行錯誤により、逆解析的に決定した。また、計算値と実測値の比較に用いる窒素濃度分布には、被処理材最表面の窒素濃度が飽和値に到

達した後のものを用いる方が容易である。従って拡散係数 D は、処理時間 $t_i=4500$ s で既に窒素濃度が飽和値に達してそれ以上の変化がない実験番号 7) と、雰囲気を実験番号 7) とほぼ同じで、処理時間だけ長くなった実験番号 8) を比較することによって算出した。実験番号 7), 8) の鋼中の窒素濃度分布を Fig. 6 に示す。実験番号 7), 8) とともに、表面窒素濃度は約 0.8 wt% であり、最表面の窒素濃度は飽和値に到達しているものと考えられる。

具体的には処理時間 $t_i=4500$ s (実験番号 7) の窒素濃度分布を近似し、その近似した窒素濃度分布を数値解析での初期条件として与える。物性値の拡散係数を変更しながら、(9000-4500=) 4500 s 後 (実験番号 8) の窒素濃度分布を計算し、試行錯誤的に未知数 A, B, C を決定した。

上述の方法で求めた拡散係数を(13)式に示す。Fig. 6には(13)式の拡散係数を用いて計算した窒素濃度分布も併記してあるが、実測値とよく合致することが分かる。

$$D=6.5 \times 10^{-7} \exp(149 \cdot N) \dots\dots\dots(13)$$

ここで、 D : 拡散係数 (mm²/s), N : 窒素濃度 (重量比率)。

(13)式によれば未知数 C は 0 になるが、実測値とよく合致しているため、本研究の範囲ではこの拡散係数を用いて

も問題ないとする。

4.5 窒素濃度分布予測に用いる未知数の算出まとめ

4.1項~4項で算出した未知数 $\beta_N, A_{SN}, K_X, A_{SN}, D$ を(8)式に代入すると(14)式になる。この(14)式を用いれば、窒素濃度分布の予測が可能である。例えば、微小時間差分 Δt を定めておき、 $t_i=0$ s での表面窒素濃度 N_s は 0 であることから、(14)式を陽解法的に逐次計算し、表面窒素濃度 N_s 及び窒素濃度分布を求めていく方法が考えられる。

$$\int_0^{t_i} 1.7 \times 10^{-7} \cdot \left(\frac{[P_{NH_3}]}{0.006 \cdot [P_{H_2}]^{3/2}} \cdot \frac{(1.877 - 1.055 \cdot a\%)}{100} - N_s \right) dt$$

$$= \rho \int_0^\infty N_s \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2 \sqrt{6.5 \times 10^{-7} \exp(149 \cdot N) \cdot t_i}} \right) \right\} dx \dots(14)$$

但し、(14)式での窒素濃度分布予測は、被処理材の表面窒素濃度が飽和値 ((5)式参照) に到達するまでの時間帯において適用可能である。前報²⁾で示した通り、実際の表面窒素濃度には飽和値があり、それ以降、表面窒素濃度はほぼ上昇しない。従って、被処理材最表面の窒素濃度が飽和値に達した段階で表面窒素濃度を一定とし、それ以降は数値計算によって拡散方程式を解き、窒素濃度分布を予測する必要がある。

4.6 窒素濃度分布の予測値と実験値の比較による検証

実験によって得られた実測値と窒素濃度分布の予測値を比較することで、本報で述べた窒素侵入メカニズム及び濃度分布予測方法の確からしさについて検証する。この検証

Table 3. Equilibrium constant K_X .

Experimental Number	Surface nitrogen concentration (wt%)	Nitrogen penetration content (10 ⁻⁶ g/mm ²)	Kx
1)	0.458	1.97	0.0062
2)	0.696	3.82	0.0063
5)	0.597	5.76	0.0057
6)	0.495	3.25	0.0057

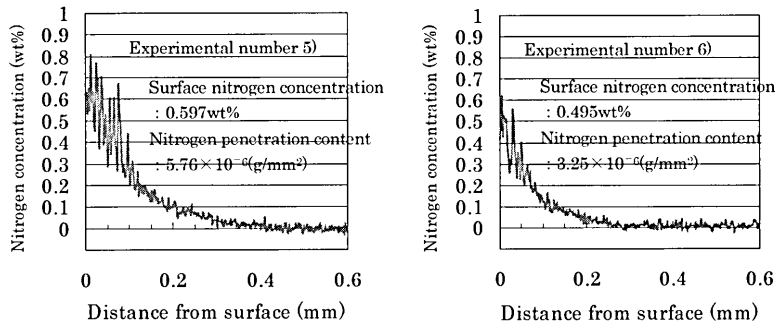


Fig. 5. Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 5), 6).

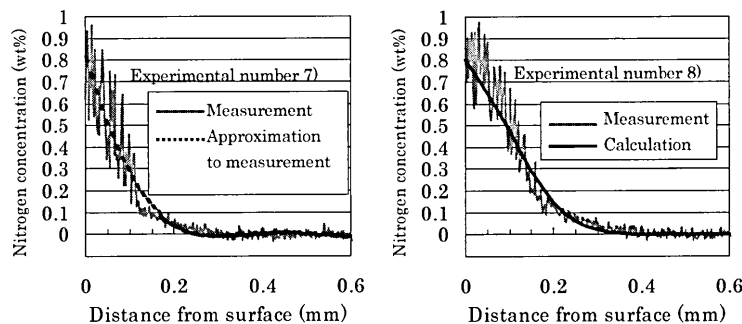


Fig. 6. Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 7), 8).

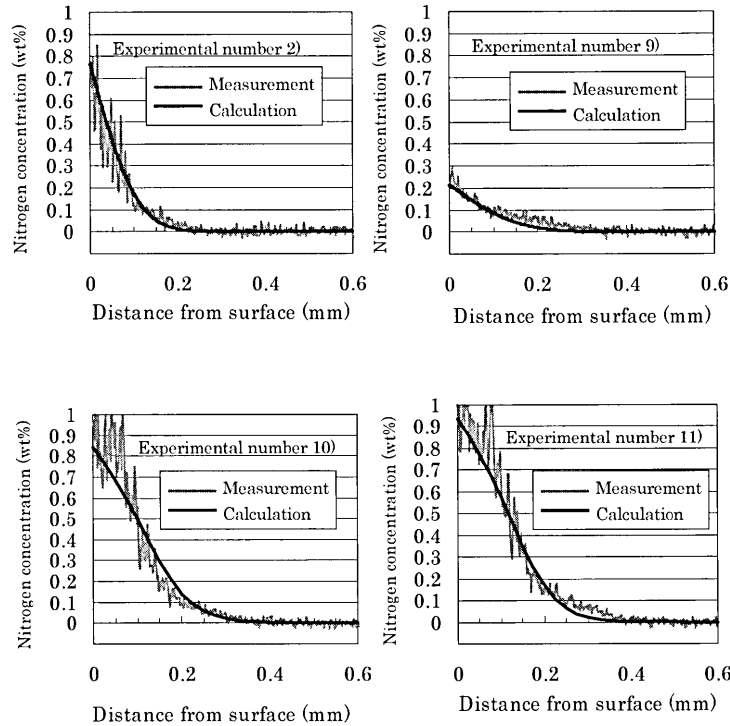


Fig. 7. Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 2), 9)–11).

には、実験番号2), 9)–11)の実験結果を用いることとした。Fig. 7に実験番号2), 9)–11)の濃度分布の実測値と予測値を示す。

炭素の活量(a_C^*)、未分解 NH_3 分圧、 H_2 分圧、処理時間が違っても、窒素濃度分布の予測値は、実測値とよく合致することが分かった。

なお、窒素濃度の飽和値 A_{SN} を求める際、本研究では未分解 NH_3 分圧0.002 atm以上における窒素濃度を用いて決定しているが、この予測方法は未分解 NH_3 分圧によらず適用できると考えられる。炭素の固溶限濃度 A_{SC} は母地に固溶する限界の炭素濃度を示しており、ある値以上のカーボンポテンシャルでは、母地の炭素濃度が A_{SC} に飽和する。この A_{SC} は炭素の活量 a_C が低い領域においても、カーボンポテンシャルの計算に用いることが出来る。一方、前報²⁾の実験結果によれば、未分解 NH_3 分圧が0.002 atm以上の時、表面窒素濃度は A_{SN} に飽和する。従って本研究ではこの窒素濃度の飽和値 A_{SN} を炭素の固溶限濃度 A_{SC} と同様に扱うことにしている。すなわち、未分解 NH_3 分圧が変化しても A_{SN} は変化することはない。最終的に到達し得る窒素濃度 N_G の計算方法は炭素のカーボンポテンシャルの計算と同様であるため(4')式参照)、本予測方法は未分解 NH_3 分圧が低い場合においても適用可能であると考えられる。

4.7 窒素侵入量、表面窒素濃度に及ぼす未分解 NH_3 分圧の影響

窒素侵入量と表面窒素濃度について、予測値と実測値の比較を行った。表面窒素濃度の予測値は(14)式によって求

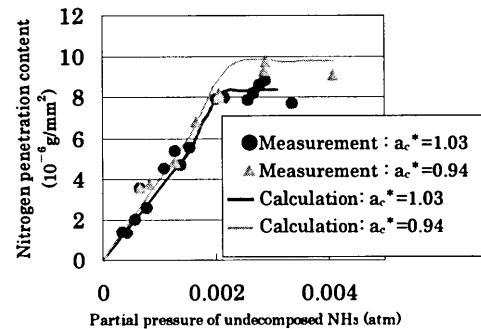


Fig. 8. Relationship between undecomposed NH_3 and nitrogen penetration content.

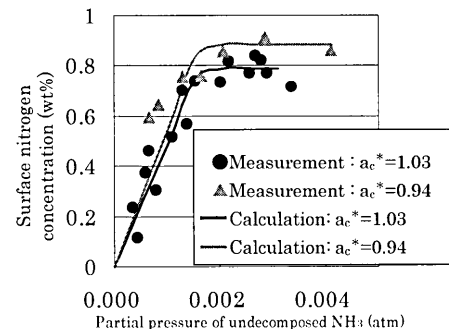


Fig. 9. Relationship between undecomposed NH_3 and surface nitrogen concentration.

まり、窒素侵入量の予測値は予測された窒素濃度分布を深さ方向に積分することで求められる。

未分解 NH_3 分圧と窒素侵入量の関係をFig. 8に示し、未分解 NH_3 分圧と表面窒素濃度の関係をFig. 9に示した。実

測値を示すプロットは、前報²⁾での実験結果を用いている。Fig. 8, 9より分かるとおり、未分解NH₃分圧と窒素侵入量の関係、及び、未分解NH₃分圧と表面窒素濃度の関係は、ともに実測値と予測値がよく合致している。なお、Fig. 8, 9に記載した実験でのH₂分圧は0.32~0.37 atmまで幅があるが、予測に用いたH₂分圧は0.35 atmの一定とした。窒素侵入量はH₂分圧に影響を受けるが、前報²⁾の結果にある様に0.05 atm程度の差ではそれほど大きな違いが生じないため、ここでのおおまかな比較には十分である。

従って本報で述べた窒素侵入メカニズムと窒素濃度分布の予測方法は実用範囲内(0.9<a_c^{*}<1.1程度)において有効であると言える。

5. 考察

5.1 平衡定数について

4.3項で述べた平衡定数K, K_Xについて考察する。850°C下でのNH₃と純鉄との平衡反応の平衡定数Kは0.018として計算され、本研究での実験結果から求めた平衡定数K_Xは0.006であった。平衡定数が小さいことは、同じ雰囲気下で窒素が入り易くなることを意味する。

ここではSUJ2の浸炭窒化処理時の平衡定数K_Xも純鉄と同じ0.018であると仮定し、実験結果と比較する。鋼への窒素侵入速度を表す式が(5)式であれば、最終的に到達し得る窒素濃度N_Gは(15)式で表される。(15)式中のA_{SN}に(10)式を代入すれば、(16)式になる。

$$N_G = \left(\frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{3/2}} \cdot A_{SN} \right) \dots\dots\dots(15)$$

$$N_G = \left(\frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{3/2}} \cdot \frac{(1.877 - 1.055 \cdot a_c^*)}{100} \right) \dots\dots\dots(16)$$

(16)式に、純鉄との平衡定数K_X=0.018を代入し、実際に実験を行った雰囲気でのa_c^{*}、未分解NH₃分圧、H₂分圧を代入して、各雰囲気でのN_Gを計算した。その結果をTable 4に示す。

炭素の活量a_c^{*}を1.03で固定し、未分解NH₃分圧を0.0007, 0.0015, 0.0022, 0.0027 atmの4水準について、浸炭窒化処理時間を変更した実験を行った。横軸を処理時間、縦軸を表面窒素濃度N_Sとして、Fig.10にその結果を整理した。なお、ここでの表面窒素濃度は、「析出物と母地を含めた、窒素の平均的な濃度」である。いずれの未分解NH₃分圧でも、表面窒素濃度の実測値N_Sは、Table 4に示した表面窒素濃度の理論上最大値のN_Gを大きく上回ることが分かった。N_SがN_Gより大きくなることは(5)式から窒素侵入速度q_Nが負になる、すなわち、窒素が侵入しないことを意味するため、実験事実と矛盾する。従って、SUJ2の浸炭窒化処理時の平衡定数K_Xに、純鉄と同じ0.018を用

Table 4. Theoretical values of maximum surface nitrogen concentration N_G when K_X=0.018.

Partial pressure (atm) ¹⁾		a _c [*]	N _G (wt%)
Undecomposed NH ₃	H ₂		
0.0007	0.331	1.03	0.15
0.0015	0.354	1.03	0.32
0.0022	0.376	1.03	0.39
0.0027	0.381	1.03	0.50

1) measured values at 25 °C and 1 atm

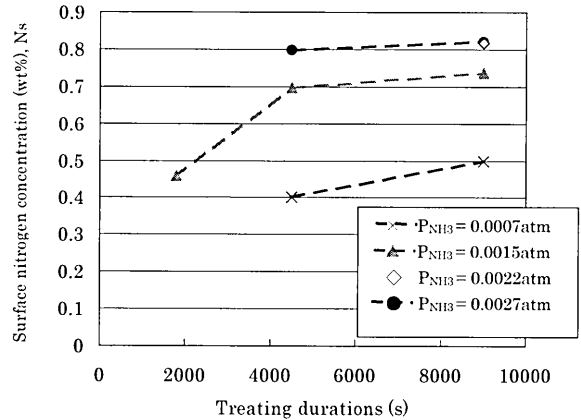


Fig. 10. Relationship between treating time and surface nitrogen concentration in case of a_c^{*}=1.03.

いることは適切でないと考える。

SUJ2浸炭窒化処理時の平衡定数K_Xが純鉄の場合より小さい値を示す原因は、Fe₃(C,N)やCrN等の析出物や鋼中Cr濃度が窒素濃度に影響すること¹²⁾等により、窒素が侵入し易くなるためと推測する。

5.2 窒素移行係数について

本研究では、窒素侵入量はCO分圧、N₂分圧の影響を受けず、鋼への窒素侵入に寄与する反応式は(1)式のみであると考えられることから、窒素の移行係数β_Nは雰囲気によらず一定であると仮定した。しかし浸炭の場合、CO分圧が変動すれば、炭素の活量a_c^{*}が同じであっても炭素移行係数が変動する³⁾ことが知られている。炭素と同様に考えれば、窒素侵入量もH₂分圧の影響を受ける²⁾ため、広範囲の浸炭窒化処理雰囲気においては必ずしも窒素移行係数β_Nが一定であるとは限らない。そこでここでは、他の実験結果からも窒素移行係数β_Nを算出し、この仮定の確からしさを検証する。

4.1項で述べた様に、窒素移行係数β_Nを算出するには未分解NH₃分圧、H₂分圧、及び、a_c^{*}が等しい条件下で、且つ、処理時間が違う実験結果が必要である。本論文に記載した実験(Table 2)でそれに用いることが可能な実験条件は、実験番号1)~4)以外に、実験番号5), 6), 及び、実験番号12), 13)となる。実験番号12), 13)の鋼中の窒素濃度分布をFig.11に示す。β_Nの算出に用いた実験番号1)~4)と比較して、実験番号5), 6)では炭素の活量a_c^{*}が小さく、実験番号12), 13)ではH₂分圧が大きい条件である。

実験番号5), 6)の結果から求めたβ_Nは、β_N=1.61×

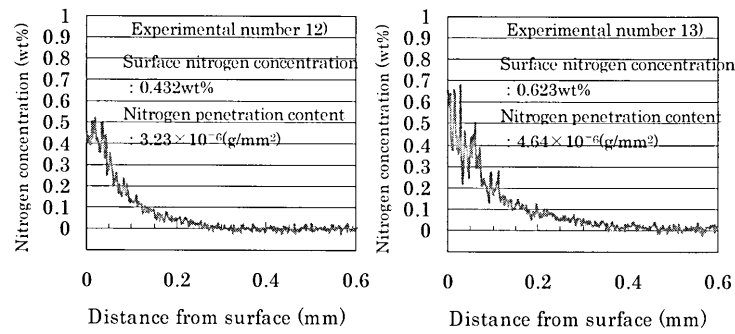


Fig. 11. Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 12), 13).

10^{-7} (g/mm²s), 実験番号 12), 13)の結果から求めた β_N は, $\beta_N = 2.12 \times 10^{-7}$ (g/mm²s)であった。実験番号 1)~4)で求めた窒素移行係数は $\beta_N = 1.7 \times 10^{-7}$ (g/mm²s)であるから, 炭素の活量 a_C^* は窒素の移行係数にほとんど影響を与えないと考えられる。一方, H₂分圧が大きい場合には窒素移行係数が若干大きくなっている。Fig. 7の実験番号 9)の結果において, 予測値は実測値より若干窒素濃度が低い傾向にあるが, これは窒素移行係数の誤差が原因であると考えられる。従って, 厳密には広範囲の全ての浸炭窒化処理雰囲気において窒素移行係数 β を一定とする事は正確とは言えない。

しかし, CO分圧の違いによって20倍程度³⁾も変動する炭素の移行係数と比較すると, 窒素の移行係数の変動は1.3倍程度と小さな範囲に留まる。従って, 窒素濃度分布を大まかに把握する場合には, 窒素移行係数を一定と仮定しても実用上差し支え無い誤差範囲に収まると考えられる。

6. 結言

高炭素クロム軸受鋼SUJ2の浸炭窒化処理時の窒素侵入メカニズムが, 炭素侵入メカニズムと同様であると仮定し, 実験結果を基にして鋼中窒素濃度の予測方法構築を試みた。

(1) 雰囲気中の炭素の活量, 未分解NH₃分圧, H₂分圧, 及び窒素濃度依存性のある拡散係数を考慮した, 鋼中窒素濃度分布の予測方法を構築した。

(2) 様々な浸炭窒化処理雰囲気において, 構築した予測方法で求めた鋼中窒素濃度分布がEPMA分析で得られた実測値によく合致することを確認した。従って本報で述べた窒素濃度分布予測方法は少なくとも実用範囲内 ($0.9 < a_C^* < 1.1$ 程度)において有効であると言える。

本研究に際し, 種々のご助言を頂いた大阪府立産業技術総合研究所石神逸男次長, 水越朋之主任研究員に感謝の意を表す。

文 献

- 1) N.Tsushima: SAE Technical Paperseries, (1986), 860725.
- 2) C.Ohki: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 44.
- 3) F.Neumann and U.Wyss: *H.T.M.*, **49** (1994), 255.
- 4) K.Yokose and K.Yukitake: *Netsu Shori*, **44** (2004), 281.
- 5) 内藤武志: 浸炭焼入れの実際第2版, 日刊工業新聞社, 東京, (1999), 16.
- 6) G.G.Tibbetts: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 4813.
- 7) R.Collin, S.Gunnarson and D.Thulin: *J. Iron Steel Inst.*, (1972), 777.
- 8) 化学工学便覧, 化学工学協会編, 丸善, 東京, (1950), 64.
- 9) K.Ichii: *Netsu Shori*, **45** (2005), 268.
- 10) 金属データブック改訂4版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2004), 22.
- 11) 西山善次: マルテンサイト変態基礎編, 丸善, 東京, (1971), 114.
- 12) S.Narita and K.Yokose: Proc. 61st Cong., JSHT, Tokyo, (2005), 5.