プラズマ浸炭における残留メタン濃度測定による 表面炭素濃度制御

奥宮正洋* 恒川好樹* 新美 格*
浜田政彦** 間部三千広***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 9 (1991), pp. 981-985

Control of the Surface Carbon Content by Measurement of Retained Methane in Plasma-carburizing

Masahiro Okumiya*, Yoshiki Tsunekawa*, Itaru Niimi*,
Masahiko Hamada** and Michihiro Mabe***

Low-alloy steel (SCr420) bulk specimens were plasma-carburized in methane/hydrogen mixed gas. The carburizing gas near a specimen was collected by a sampling cylinder and a piston system, and the retained methane in carburizing gas was measured by gas chromatography. The influences of treating temperature, plasma energy and vacuum-pumping speed on the retained methane were studied.

The decomposing speed of methane being quite slow, the partial pressure of methane was extremely higher than the equilibrium partial pressure in plasma-carburizing. Since the methane was decomposed by heating, the retained methane decreased as treating temperature increased. It also decreased by plasma energy. As the retentive time of the carburizing gas in the furnace decreased with increasing pumping speed, the retained methane increased.

The influences of the retained methane, treating temperature, pressure, time and pumping speed on the surface carbon content of specimen were also studied. The surface carbon content of the specimen was determined by the retained methane in the temperature range of 1203 and 1373 K. It increased as the retained methane increased. Under the stable glow discharge, it increased as the chamber pressure, pumping speed and treating time increased.

The number of carbon atoms which were permeated into the specimen would agree with that of the dissociated carbon from the methane by plasma energy.

(Received March 15, 1991)

Keywords: SCr420, plasma-carburizing, gas chromatography, methane, partial pressure, carbon content

I. 緒 言

鉄鋼材料の表面硬化には幾多の方法があるが、中でもオーステナイト状態の鋼表面より、炭素原子を拡散浸透させた後、急冷するガス浸炭焼入れは、疲れ強さおよび耐摩耗性等の向上が適切な処理価格で可能なため、広く用いられている。浸炭時間は鋼中への炭素の拡散速度に律速され、短い浸炭時間で目標の浸炭深さを得るには、拡散速度の速い高温浸炭が有効である。したがって、高温浸炭が可能な真空浸炭⁽¹⁾、高周波浸炭⁽²⁾およびプラズマ浸炭⁽³⁾が最近注目されている。中でも減圧下で浸炭性ガスのプラズマを発生

させ、炭素を被処理材に衝突侵入させるプラズマ浸炭は、被処理材の表面を均一に浸炭でき、かつ浸炭ガスの消費が少ない等の利点がある⁽⁴⁾。しかし、プラズマ浸炭における炉内雰囲気気の測定は、カーボンポテンシャルを制御するために必要不可欠な項目であるにもかかわらず、その研究は数少なく⁽⁵⁾⁽⁶⁾、また、炉内減圧雰囲気気の分析法が確立されていない。そのため、浸炭温度、排気速度等の変化による炉況変化が把握できず、カーボンポテンシャルの制御を行うことが困難であり、再現性にも問題がある。

そこで本研究は、プラズマ浸炭における炉内雰囲気気の分析法の開発を試み、浸炭条件による炉内雰囲気気の変化について調査した。また、低クロム合金鋼を供試材に用い、浸

* 豊田工業大学工学部(Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya)

** 豊田工業大学学生、現在：(株)青山製作所(Undergraduate Student, Toyota Technological Institute, Nagoya. Present address: Aoyama Seisakusyo Co., Ltd., Ohguchi-cho, Aichi)

*** 豊田工業大学学生、現在：(株)小糸製作所(Undergraduate Student, Toyota Technological Institute, Nagoya. Present address: Koito Manufacturing Co., Ltd., Shimizu, Shizuoka)

炭条件および炉内雰囲気ガスが表面炭素濃度に与える影響を検討した。

II. 試料および実験方法

1. 供試材の化学組成および形状

Table 1 に供試材に用いた低クロム合金鋼(SCr420)の化学組成を示す。試験片は、外径 12.5 mm、長さ 110 mm の丸棒形状であり、長さ方向中央部に陰極への固定用孔を有する。

2. 実験装置および実験方法

本研究に用いたプラズマ浸炭システムの概略を **Fig. 1** に示す。炉内容積は $1.78 \times 10^{-1} \text{ m}^3$ である。油回転ポンプとチャンバ間のバルブ開度は可変であるが、全開にして排気能力を最大とすると、 $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の窒素(N_2)導入により、圧力が $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$ に保持される。チャンバ内を N_2 で置換した後、 $1.33 \times 10 \text{ Pa}$ 以下まで減圧し、昇温を開始した。目標温度に到達後、チャンバ内を排気しつつ、メタン(CH_4)と水素(H_2)を所定の配合比に混合して導入した。浸炭中のチャンバ圧力を一定に維持し、炉内 CH_4 濃度を測定しつつプラズマを発生させ浸炭を行った。所定の時間プラズマ浸炭を行った後、排気を継続したままガス導入を停止し、試料はチャンバ内で冷却した。

Table 2 に温度、時間、ガス混合割合等のプラズマ浸炭条件を示す。なお、Pumping speed は N_2 を用いた際の真空ポンプの実測排気速度で表示してある。

本研究用に考案した、減圧下の炉内ガス分析系を **Fig. 2** に示す。炉内ガス採取シリンダの内容積は、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ である。炉内ガス採取シリンダ内の圧力をチャン

Table 1 Chemical composition of the specimen (mass%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
SCr420	0.20	0.22	0.79	0.023	0.015	0.22	0.09	1.04

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma-carburizing system.

Table 2 Experimental conditions.

Treating temperature (K)	1203, 1283, 1373
Treating time (s)	900~7200
Treating pressure (Pa)	$2.00 \times 10^2 \sim 5.32 \times 10^2$
Premixed methane ratio (vol%)	9.1~50.0
Plasma power (J/s)	17~64
Pumping speed (m^3/s)	$7.6 \times 10^{-6} \sim 1.9 \times 10^{-5}$

Fig. 2 Schematic diagram of the retained hydrocarbon analyzing system.

バ圧力よりも低くし、炉内雰囲気をシリンダ内に導いた。その後ヘリウムにて希釈し、シリンダ内容積を減少させて加圧し、ガスクロマトグラフィーへ送り込み分析を行った。炉内雰囲気採取口をプラズマに影響を与えず、かつ可能な限り試料に近接する位置、すなわち、試料中心部と雰囲気採取口中心部の距離を 27 mm とした。試料近傍のみのガスを採取するため、採取時には 480 s 以上をかけ、吸入速度を可能な限り遅くした。また、浸炭試料を表層から約 60 μm ずつ旋削した切粉中の炭素濃度を燃焼法にて測定し、これより炭素濃度プロファイルを求めた。

III. メタンの平衡分圧

本研究では、浸炭ガスに CH_4 を用いたが、 CH_4 は炉内で加熱およびプラズマの電気的および熱的エネルギーにより、式(1)のように分解する。

式(1)は CH_4 による浸炭の原理を説明する式⁽⁷⁾であり、 CH_4 の分解により発生する原子状炭素が鋼中へ侵入することを示す。

式(1)の反応の標準自由エネルギー(ΔG°)は、温度(T)あるいは T と平衡定数(K)の関数として与えられる⁽⁸⁾。

$$\Delta G^\circ = 69166 - 51.29T \log T + 65.40T \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

Table 3 Equilibrium constant and equilibrium CH₄ at various temperatures.

Temperature	Equilibrium constant	Equilibrium CH ₄ (vol%)
1203 K	6.82×10	0.0058
1283 K	1.24×10^2	0.0038
1373 K	2.29×10^2	0.0013

R : 気体定数

よって式(2), (3)より各温度における K が求まる. 各浸炭温度における K の値を **Table 3** に示す.

一方, K は CH₄ および H₂ の分圧とオーステナイト中の炭素の活量(a_C)によって式(4)のように表される.

$$K = a_C P_{H_2}^2 / P_{CH_4} \quad (4)$$

P_{H_2} : H₂ 分圧

P_{CH_4} : CH₄ 分圧

ここで, a_C は式(5)のように定義される.

$$a_C = C_C / C_{sl} \quad (5)$$

C_C : オーステナイト中に固溶している炭素濃度

C_{sl} : オーステナイト中の飽和炭素濃度

各温度の C_{sl} は状態図から求まり, 任意の固溶炭素濃度における a_C は, 式(5)より求まる.

一方, H₂ の容積割合を x とすると CH₄ の容積割合は $(1-x)$ となり, チャンバ内の全圧を P とすると各分圧は以下のように表される.

$$P_{H_2} : Px \quad (6)$$

$$P_{CH_4} : P(1-x) \quad (7)$$

式(6), (7)を式(4)に代入すると式(8)になる.

$$K = a_C (P/P^0) x^2 / (1-x) \quad (8)$$

$$P^0 : 101.325 \text{ kPa}$$

よって式(2), (3), (8)より次式となる.

$$\begin{aligned} & -RT \ln \{a_C (P/P^0) x^2 / (1-x)\} \\ & = 69166 - 51.29 T \log T + 65.40 T \end{aligned} \quad (9)$$

式(9)を用いて全圧を $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$, a_C を 1, つまり $C_C = C_{sl}$ とした x の値より CH₄ の容積割合を求めた. すなわち, この値は圧力を $3.99 \times 10^2 \text{ Pa}$, カーボンポテンシャルを各温度における C_{sl} とした際に平衡する CH₄ の容積割合である. Table 3 に各温度における $C_C = C_{sl}$ の際の CH₄ の容積割合を示す. 高温ほど CH₄ の分解が進み, 平衡 P_{CH_4} が減少する.

N. 実験結果と考察

1. 炉内メタン濃度に影響を与える因子

(1) 温度

プラズマを発生させずに加熱のみを行った際の炉内 CH₄ 濃度(Mr)は, 各温度とも導入 CH₄ 濃度(Mp)に比例する. 以下に最小自乗法により近似した各温度における Mr と Mp の関係式を示す.

$$\text{温度が } 1203 \text{ K の場合} \quad Mr = 1.00 Mp \quad (10)$$

$$\text{温度が } 1283 \text{ K の場合} \quad Mr = 0.86 Mp \quad (11)$$

$$\text{温度が } 1373 \text{ K の場合} \quad Mr = 0.67 Mp \quad (12)$$

式(10), (11), (12)は計算と同様に CH₄ が高温ほど分解する傾向を示すが, 分解する CH₄ 量は計算値よりはるかに小さい. 浸炭温度 1203 K においてはほとんど分解がおこらず, 1283 K では導入 CH₄ 濃度の 14%, 1373 K では 33% が分解したのみである. これは, CH₄ の分解に時間が掛かるためである. つまり, 本装置では炉内雰囲気気の排気を行いつつ CH₄ 混合ガスを導入しており, CH₄ の分解が進行して CH₄ 濃度が平衡値に達するより以前に, 導入ガスの大部分が未分解のまま排気されるためである.

(2) プラズマ

加熱とともに試料と炉壁間に直流電圧を印加してプラズマを発生させた際の炉内 CH₄ 濃度(Mr')は, 導入 CH₄ 濃度(Mp)に比例する. 以下に最小自乗法により近似した各温度における Mr' と Mp の関係式を示す.

$$\text{温度が } 1203 \text{ K の場合} \quad Mr' = 0.97 Mp \quad (13)$$

$$\text{温度が } 1283 \text{ K の場合} \quad Mr' = 0.77 Mp \quad (14)$$

$$\text{温度が } 1373 \text{ K の場合} \quad Mr' = 0.61 Mp \quad (15)$$

加熱のみより, 加熱とともにプラズマを発生させると CH₄ の分解は進むものの, CH₄ 濃度は計算値よりはるかに大きい. また, Mr と Mr' の差, つまりプラズマ発生により分解した CH₄ 量は, 1203 K において導入 CH₄ 濃度の 3%, 1283 K では 9%, 1373 K では 6% である.

(3) 排気速度

以上の実験は排気能力を最大として行ったが, **Fig. 3** に排気能力を変化させた際の炉内 CH₄ 濃度の変化を示す. 排気速度が低下すると炉内 CH₄ 濃度は減少するが, これは, 導入ガスの炉内滞留時間が長くなって CH₄ の分解が進行するためである.

2. 表面炭素濃度に影響を与える因子

(1) 炉内メタン濃度および浸炭温度

各浸炭温度における炉内 CH₄ 濃度と表面層約 60 μm の平均炭素濃度の関係を **Fig. 4** に示す. 炉内 CH₄ 濃度の増

Fig. 3 Effects of pumping speed on the retained CH₄.

Fig. 4 Effects of retained CH_4 and treating temperature on the surface carbon content.

加に伴い、各温度とも表面炭素濃度が増加する。これは、炉内 CH_4 濃度が高いほど、プラズマにより試料表面に単位時間当たり衝突侵入する炭素が増加するためである。

一方、同一炉内 CH_4 濃度では、浸炭温度が変化しても表面炭素濃度はほとんど変化しない。

また、浸炭温度が 1203 K、炉内 CH_4 濃度が 46 vol% の際の表面炭素濃度は炉内 CH_4 濃度が 32 vol% の際より低下している。炉内 CH_4 濃度が高い実験では、プラズマ電流値、電圧値とも変動が大きく、放電が不安定で、被処理材への炭素の供給が断続的になり表面炭素濃度が低下したものである。

(2) 炉内圧力

Fig. 5 に炉内圧力と表面炭素濃度の関係を示す。炉内圧力が 3.99×10^2 Pa の際に表面炭素濃度は最高となった。炉内圧力を 2.00×10^2 Pa とすると、炉内ガス単位体積当りの CH_4 分子数が減少したため、 3.99×10^2 Pa の際より表面炭素濃度は低下する。また炉内圧力を 5.32×10^2 Pa として浸炭を行うと、炉内ガス単位体積当りの CH_4 分子

Fig. 5 Effect of treating pressure on the surface carbon content.

Fig. 6 Effect of pumping speed on the surface carbon content.

数は 3.99×10^2 Pa の際より多いにもかかわらず表面炭素濃度が低くなっている。しかし、 5.32×10^2 Pa の実験では放電が安定しなかった。そのため、試料への炭素イオンの衝突が減少し、表面炭素濃度が低下したものである。

(3) 排気速度

プラズマ浸炭中は、炉内雰囲気気の排気を行いつつ浸炭ガスの導入を行っており、先に述べたように排気速度の変化により炉内 CH_4 濃度が増加する。導入 CH_4 濃度を 22.2 vol% 一定とし、排気速度が表面炭素濃度に与える影響を Fig. 6 に示す。表面炭素濃度は排気速度の低下に伴って減少する。これは、排気速度の低下に伴い導入ガスの炉内における滞留時間が増加し、導入 CH_4 の分解が進行して浸炭に関与する炉内 CH_4 量が減少するためである。

(4) 浸炭時間

Fig. 7 に浸炭時間と表面炭素濃度の関係を示す。表面炭素濃度は、約 5.4 ks を経過するとあまり増加しなくなる。さらに浸炭を続けると、表面炭素濃度が一定値に収束するようである。

Fig. 7 Relationship between carburizing time and the surface carbon content.

3. 侵入炭素濃度とメタン分解量の関係

導入 CH_4 濃度を 16.7 vol%, 圧力を 2.00×10^2 Pa, 温度を 1203 K とし, プラズマを発生させずに 3.6 ks 間処理を行った試料は浸炭されなかった. これより, プラズマ浸炭において浸炭に寄与するガス成分は, プラズマにより分解される CH_4 であると考えられる. そこで, 浸炭により増加した試料中の炭素原子数とプラズマ発生により分解した CH_4 より放出された炭素原子数の比較を行った.

浸炭により増加した試料中の炭素原子数を, 以下のよう

に試算した.

試料を表面より順次旋削した切り粉の炭素濃度を燃焼法により求め, 各旋削部位の平均炭素濃度とした. これより供試材にあらかじめ入っている炭素濃度を差し引くと, 各旋削部位における侵入炭素濃度となる. これを各旋削部位における侵入炭素原子数に換算し, その値を合計して各試料毎の総侵入炭素原子数を求めた. なお, 炭素原子数への換算には試料密度の値が必要であるが, 本研究では実験に用いた SCr420 にほぼ組成の近い AISI5130 の密度, 7.84 Mg/m^3 ⁽⁹⁾を用いた.

一方, プラズマ発生により分解した CH_4 から放出された炭素原子数を, 導入 CH_4 濃度が 22.2 vol% の場合を例に以下のように試算した.

まず, 温度が 1203 K, 圧力が 3.99×10^2 Pa の際の導入 CH_4 流量を求めると, $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ であった. また, 前述したように, 温度が 1203 K でプラズマ発生により分解した CH_4 量は, 導入 CH_4 濃度の 3% である. よって, 浸炭時間 (t) における分解 CH_4 より放出された炭素原子数 (n) が次式 (16) より算出される.

$$n = 1.33 \times 10^{-6} \times t \times 0.03 \times 6.02 \times 10^{23} / 2.24 \times 10^{-2} \quad (16)$$

Table 4 に各浸炭条件において試料に侵入した炭素原子数と, 炉内でプラズマの効果により分解した CH_4 から放出された炭素原子数を示す.

プラズマの効果により分解した CH_4 から放出された炭素原子数と, 試料に侵入した炭素原子数はほぼ等しい. よって, 試料に侵入する炭素量の制御を行うためには, プラ

ズマの効果により分解する CH_4 量の測定を行うことが重要である.

V. 結 言

CH_4 と H_2 の混合ガスを用い, 1203~1373 K の温度範囲でプラズマ浸炭を行い, 炉内 CH_4 濃度と試料中の炭素濃度を測定した. 炉内 CH_4 濃度に影響を与える因子, および試料表面炭素濃度に影響を与える因子について検討し, 以下の結論を得た.

(1) 試料近傍ガスをピストンとシリンダにより採取した後に, ガスクロマトグラフィーへ送り込む分析法を考案し, プラズマ浸炭中の炉内 CH_4 濃度の測定を可能とした.

(2) 浸炭中の炉内には CH_4 が, 各温度においてオーステナイト中に飽和する炭素濃度と CH_4/H_2 系ガスとの平衡より導かれる分圧よりもはるかに大きな分圧で存在している. これは CH_4 の分解速度が遅いためである.

(3) 炉内 CH_4 濃度は加熱により減少し, その減少量は高温ほど大きく, また加熱に加えてプラズマを発生させると, さらに減少する. 排気速度を低下させると炉内滞留時間が増加するため, 炉内 CH_4 濃度は減少する.

(4) 被処理材の表面炭素濃度は, 炉内 CH_4 濃度が増加するほど増加するが, 同一炉内 CH_4 濃度であれば浸炭温度によらずほぼ等しい. 安定してプラズマが発生する条件下では, 炉内圧力が高いほど, また, 排気速度が大きいほど被処理材の表面炭素濃度が増加する.

(5) 処理時間の増加に伴い表面炭素濃度は増加するが, その増加量は長時間になるほど少なくなる.

(6) プラズマ発生により分解した CH_4 から放出された炭素原子数と, 試料に侵入した炭素原子数はほぼ等しく, 試料に侵入する炭素量の制御を行うには, プラズマの効果により分解する CH_4 量の測定を行うことが重要である.

最後に, 本研究の一部は文部省科学研究費補助金によるものであることを記し謝意を表します.

文 献

- (1) 例えば, 杉山道夫, 岩田 均: 金属材料, **17**(1977), 25.
- (2) 例えば, 除常及: Heat Treat. Met (China), (1984) 20.
- (3) 例えば, 米田芳之: 金属材料, **17**(1977), 39.
- (4) W. J. Titus: Industrial Heating, **54**(1987), 23.
- (5) W. L. Grube: J. Heat Treating, (1980), 40.
- (6) G. Legge: Industrial Heating, **55**(1987), 26.
- (7) 例えば, 内藤武志: 浸炭焼入の実験, 日刊工業新聞社, (1979), 98.
- (8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press, (1979), 378.
- (9) *Metals Handbook*, 9th Ed., vol. 1 (1978), 145.

Table 4 Relationship between the number of carbon atoms which are provided for specimen and dissociated from CH_4 by plasma energy in the treating time.

Treating temperature (K)		1203						
Treating pressure (Pa)		3.99×10^2						
Premixed methane ratio (vol%)		22.2						
Treating time (ks)		0.90	1.80	2.70	3.60	4.50	5.40	7.20
The number of carbon atoms ($\times 10^{21}$ atoms)	Dissociated from CH_4	0.97	1.93	2.90	3.87	4.84	5.80	7.74
	Provided for specimen	0.72	1.87	2.51	4.28	5.53	7.02	7.84