真空浸炭における雰囲気制御の実際

河 田 一 喜^{*1}

Atmosphere Control during Low-Pressure Carburizing

Kazuki KAWATA^{*1}

^{*1}President, Oriental Engineering Co., Ltd., 2-8-49 Yoshinodai, Kawagoe-shi, Saitama 350-0833, Japan

(Received April 11, 2016, Accepted July 4, 2016)

Atmosphere control during low-pressure carburizing is important from a quality assurance viewpoint. We have developed a low-pressure carburizing furnace that can be used for mass production, which has an atmosphere control system comprising a thermal conductivity hydrogen sensor and an oxygen sensor.

The hydrogen sensor is used for providing an atmosphere control necessary for carrying out both low-pressure carburizing and carbonitriding processes. The oxygen sensor detects air leaks and sooting in the furnace. In this paper, we demonstrate that when the atmosphere during the low-pressure carburizing and carbonitriding processes is controlled using the hydrogen sensor, the amount of carbon and nitrogen infiltrated into the steel parts can be controlled, even if the parameters such as the flow rate of gases, temperature, and the surface area of the parts change.

1. はじめに

浸炭とは、低炭素鋼を900～950℃程度に加熱し、鋼表面に炭素を浸透、拡散させ表面層のみを高炭素にして焼入れ硬化させる表面硬化処理法である。表面層は高炭素（約0.8%）の硬いマルテンサイト組織を生成し、その内部は軟らかく靱性に富んだ組織が得られるため、耐磨耗性や耐疲労性に優れた材料を作ることができる。そのため、浸炭処理は自動車部品、建設機械部品等の各種の機械部品に広く適用されている。また、炭素のみ拡散させる浸炭に対して、炭素以外に窒素を同時に浸透、拡散させることで焼入れ性を向上させる浸炭窒化処理がある。浸炭窒化処理は焼入れ性の悪いSPCC（冷延圧延鋼板）、SUM24L（硫黄複合快削鋼）などの表面硬化、疲労強度の改善に適用されている。浸炭窒化処理は、歯車の耐ピッチング性を向上させる目的でSCr420やSCM415にも適用されている。

真空浸炭は、ガス浸炭に比べて環境に優しい、自動化しやすい、粒界酸化がない、浸炭速度が大きい、深穴品に浸炭できるなどの特徴により国内外において普及が進んできている¹⁻³⁾。しかしながら、大気圧下で処理するガス浸炭と違って、真空浸炭は減圧下で処理するため、減圧状態の雰囲気を分析制御する技術が確立できていなかった。すなわち、雰囲気制御していないために処理の品質保証ができない、鋭角部にセメントライトが生成しやすい、鍛造肌部、治具、トレーに煤付着しやすいなど短所もある。

当社は熱伝導式水素センサと酸素センサにより真空浸炭処理の雰囲気制御を可能とする技術を世界に先駆けて開発、雰囲気制御機能付き真空浸炭炉を量産化し⁴⁻¹²⁾、日本、アメリカ、ヨーロッパ、中国において真空浸炭の雰囲気制御技術に関して特許も取得した。さらに、当社では複数のガスの雰囲気制御技術も開発した。真空浸炭炉内や排気系における煤や

タール発生を防ぐためには炭素の浸透、拡散に用いるアセチレンガス以外に窒素ガスを真空浸炭炉に供給することが有効となるためである。ただし、アセチレンガスと窒素ガスというような複数ガスの雰囲気制御は難度が高くなる。本稿では、これらの技術を利用した真空浸炭における雰囲気制御の概要と実際の雰囲気制御技術について紹介する。

2. 真空浸炭炉内のガス反応と制御

真空浸炭する場合の炉内のガス反応と制御のモデル¹⁰⁾をFig. 1に示す。

アセチレンガス（ C_2H_2 ）は処理品に接触すると炭素（C）を処理品の中に浸透拡散させ、水素（ H_2 ）を放出する。したがって、 C_2H_2 、C、 H_2 濃度のいずれかを測定することで処理品表面の炭素濃度を推定することが可能と考えられる。しかしながら現状では、 C_2H_2 を連続分析できる安価な分析計は無い。Cに関しては、鉄線を炉内に挿入しておき、直接その鉄線を浸炭させ抵抗値等を測定することで炭素濃度を推定する方法が考えられたが、この方法は繰り返し測定することが困難であり、フィードバック制御に使うことができず装置化はされていない。また、炉内のガスを炉外の分析計に引き込みガスを分析する方法も考えられたが、分析応答速度が

Fig. 1 (Color online) Atmosphere control and gas reaction in the low-pressure carburizing furnace¹⁰⁾.

^{*1} オリエンタルエンジニアリング株式会社（〒350-0833 埼玉県川越市芳野台 2-8-49）

遅い、サンプリング経路のメンテナンスが必要になるなどの理由でやはり装置化はされていない。このような問題に対して当社では、熱伝導度を利用した水素センサを開発した。本センサは減圧下でも作動し、分析応答速度も速く、メンテナンスフリーである。熱伝導度を利用した水素センサについては4節で詳細に説明する。

ここで真空浸炭の表面反応について考える。例えば C_2H_2 を使って浸炭する場合、ガスの炉内滞留時間が短く、正反応が支配的であるため、制御が困難であるというのが世界的にも一般的な見解であった。しかし、減圧状態の炉内に C_2H_2 が多く残っていれば浸炭が強く、逆に H_2 が多いと浸炭が弱いという事実がある¹⁰⁾。また、真空浸炭窒化の窒化サイクルにおいて NH_3 を使って窒化する場合、減圧状態の炉内に NH_3 が多く残っていれば窒化が強く、逆に H_2 が多いと窒化が弱いという事実がある⁹⁾。

このような浸炭や窒化の強さ、すなわちポテンシャルが存在するという事は、たとえ減圧状態の正反応が支配的な反応であっても、ガスの分解度を制御することによってそのポテンシャルを制御可能であることを示している。

3. 浸炭ポテンシャルと窒化ポテンシャル

浸炭ガスとしてたとえばアセチレンガス (C_2H_2) を使用した場合に、減圧下の加熱室内では主に次のようなガス反応が起こる。

式(1)より浸炭ポテンシャル K_C は以下のように定義する。

$$K_C = \sqrt{P_{C_2H_2}/P_{H_2}} \quad (2)$$

($P_{C_2H_2}$, P_{H_2} : C_2H_2 , H_2 の分圧)

また、アンモニアガス (NH_3) を使って窒化する場合には、減圧下の加熱室内では主に次のようなガス反応が起こる。

式(2)より窒化ポテンシャル K_N は以下のように定義する。

$$K_N = P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2} \quad (4)$$

(P_{NH_3} , P_{H_2} : NH_3 , H_2 の分圧)

(2)、(4)式で定義される浸炭ポテンシャル K_C 、窒化ポテンシャル K_N は C_2H_2 、 NH_3 濃度により変わり雰囲気中の浸炭能力、窒化能力を表す指数として利用される¹³⁾。

以上のように、炉内の H_2 濃度を測定できれば、式(1)および式(3)より C_2H_2 や NH_3 の分圧を算出することができ、 K_C や K_N を求めることができる。ただ、減圧状態における K_C や K_N の数値と実際の処理品表面炭素濃度との関係を示すよりは、直接 H_2 濃度と処理品表面炭素濃度との関係をグラフ化して示すほうがわかりやすいため、以下ではそのような表記で示した。

4. 熱伝導式水素センサの原理

熱伝導式水素センサは標準ガスと測定ガスとの熱伝導度の違いを利用したものである。Fig. 2 に熱伝導式水素センサ

の原理図¹⁰⁾を示す。あらかじめ電氣的に加熱した白金線コイルに測定ガスが触れると、その気体の熱伝導によって熱が奪われ、白金線コイルの温度が変化する。この変化はガスの分圧に比例するので、白金線の抵抗値変化をホイートストンブリッジ回路の偏差電圧として取り出し測定ガス濃度を算出するのがその原理である。Fig. 3 に各種ガスの熱伝導度を示す¹⁰⁾。この図より H_2 が最も熱伝導度が高いことがわかる。

Fig. 4 に当社で製造した各種熱伝導式水素センサ¹¹⁾を示す。この熱伝導式水素センサには、大気圧下の処理であるガス軟窒化、ガス浸炭、ガス浸炭窒化、浸炭焼入れ等に使用す

Fig. 2 Principle diagram of the thermal conductivity hydrogen sensor¹⁰⁾.

Fig. 3 Thermal conductivities of various gases¹⁰⁾.

Fig. 4 (Color online) Appearance of various types of thermal conductivity hydrogen sensors¹¹⁾.

る大気圧下で作動する青色の水素センサ，真空浸炭，真空浸炭窒化処理に使用し1,000 Pa～大気圧で作動する赤色の水素センサ，100～1,000 Pa で作動する黄色の真空浸炭，真空浸炭窒化用水素センサの3種類のタイプがある。

5. H₂ 濃度と浸炭特性との関係

浸炭ガスに C₂H₂ を使った場合に，熱伝導式水素センサを用いることで得られた H₂ 濃度と浸炭特性との関係を以下に説明する．なお，以下の説明は，グロス処理重量600 kg のバッチタイプの量産型真空浸炭炉を使った結果によるものである．浸炭温度，圧力，処理品表面積等の他の条件が一定の場合，C₂H₂ 流量が少なくなると C₂H₂ ガスの高温での炉内滞留時間が長くなり C₂H₂ ガスが分解しやすくなる．そのため，炉内 H₂ 濃度が高くなる．逆に，C₂H₂ 流量が多くなると C₂H₂ ガスの高温での炉内滞留時間が短くなり C₂H₂ ガスが分解しづらくなる．そのため，炉内 H₂ 濃度が低くなる．

Fig. 5 に圧力および処理品表面積が一定の状態，炉内に導入する C₂H₂ 流量のみを変化させた場合の炉内 H₂ 濃度と細穴内面浸炭性の関係を示す¹⁰⁾．これは炉内 H₂ 濃度の変化が細穴内面浸炭性に与える影響を調査する目的で行ったものである．Fig. 5 において carburizing rate (%) は，試験片外面の浸炭深さに対する細穴内面浸炭深さの割合を示しており，100%であれば細穴内面も外面と同じ浸炭深さが得られていることを表している．浸炭温度が930℃および1050℃ともに，炉内 H₂ 濃度が増加するほど細穴内面浸炭性が悪くなっている．この理由は，H₂ 濃度が増加し，逆に浸炭ガスの C₂H₂ 濃度が減少することにより浸炭ポテンシャルが低くなっているためである．また，同じ H₂ 濃度であっても細穴内面浸炭性は930℃よりも1050℃と浸炭温度が高いほど悪くなっている．

以上のように，C₂H₂ さえ使えばノズルのような細穴内面浸炭性に優れるということではなく，浸炭温度に応じた適切な炉内 H₂ 濃度に雰囲気制御することが細穴内面浸炭性にとって重要であるということがわかる．

炉内 H₂ 濃度は浸炭特性だけではなく，処理品表面積や表

Fig. 5 Relation between the small hole carburizing characteristics and hydrogen concentrations¹⁰⁾ (Carburizing gas: C₂H₂, Pressure: 1067 Pa, Surface area of parts: 10.4 m², TP: SCM415).

面炭素濃度とも密接な関係がある．適切な浸炭処理を行うためにこの関係を利用している．Fig. 6 に処理品表面積と H₂ 濃度との関係¹²⁾を示す．処理品表面積が増加するほど H₂ 濃度が増加している．これは，処理品表面積が増加するほど炉内に導入した C₂H₂ の反応面積が増加し，より多くの C₂H₂ が分解したことを示している．このように，炉内 H₂ 濃度と処理品表面積とは相関関係があることがわかる．すなわち，あらかじめ表面積が測定できるダミー一品で検量線を作成しておけば，実際の三次元立体の複雑形状をした部品の表面積を瞬時に判断することができる．そのため，処理品表面積に適した添加 C₂H₂ 量を浸炭期の初期段階に決定することができる．このことは，真空浸炭の最大の欠点であった荷姿，処理品表面積により浸炭品質が安定しないという問題を解決できたことになる．

Fig. 7 に浸炭温度，圧力および処理品表面積が一定の状態，炉内に導入する C₂H₂ 流量のみを変化させた場合の表面炭素濃度と炉内 H₂ 濃度との関係¹⁰⁾を示す．この図より H₂ 濃度と表面炭素濃度とは密接な関係があることがわかる．したがって，熱伝導式水素センサにより H₂ 濃度を検知すれば，ある浸炭時間のときに表面炭素濃度がどのような値

Fig. 6 Relation between the surface area of parts and hydrogen concentrations¹²⁾ (Temperature: 950°C, Pressure: 1067 Pa, C₂H₂: 30 L/min).

Fig. 7 Relation between the hydrogen concentration and surface carbon content¹⁰⁾ (Temperature: 950°C, Pressure: 1067 Pa, Surface area of parts: 10.4 m², TP: SCM415).

になるかを知ることができ、また炭素濃度の制御もできることになる。

以上のような真空浸炭中の表面炭素濃度と C_2H_2 の分解挙動 (H_2 濃度) がわかれば、水素センサにより浸炭時間の経過とともに連続的に C_2H_2 の分解度 (H_2 濃度) を適正な値に制御することができ、スーティング (遊離した炭素が炉内の雰囲気中に浮遊し、処理品、炉内壁、攪拌および搬送装置などに付着する現象) や逆に炭素供給不足のない理想的な真空浸炭処理が可能になる。

次に、実プロセスにおける水素センサの挙動を説明する。

Fig. 8 に実際の真空浸炭処理ヒートパターンにおける各浸炭サイクルの H_2 濃度の変化¹⁰⁾を示す。浸炭 1 サイクルにお

Fig. 8 Changes in the hydrogen concentrations for each carburizing cycle in the low-pressure carburizing heat pattern¹⁰⁾.

Fig. 9 (Color online) Chart indicating the actual atmosphere control during low-pressure carburizing¹¹⁾ (Temperature: 950°C, Pressure: 1067 Pa, Mixed gas: $C_2H_2 + N_2$).

いては、処理品表面炭素濃度は低いため C_2H_2 が多く分解して処理品に炭素 (C) を供給している。そのことは浸炭 1 サイクルの初期の H_2 濃度が高いことよりわかる。拡散 1 において処理品表面炭素は内部に拡散しているが、時間が短いため十分に表面炭素濃度が下がっていないことが浸炭 2 サイクルの H_2 濃度の推移でわかる。つぎに拡散 2 では拡散時間を長く取ったため、処理品表面炭素が内部に拡散し、浸炭 3 サイクルの最初の H_2 濃度が浸炭 2 サイクルのそれより高くなっている。このように、処理品の表面炭素濃度が真空浸炭中の C_2H_2 の分解度に影響を与えており、そのことを熱伝導式水素センサが敏感に捉えていることがわかる。

冒頭で述べたように真空浸炭炉内にアセチレンガス以外に窒素ガスを導入して浸炭処理することでスーティングやタール発生を抑制できることが知られている。**Fig. 9** にアセチレンガスと窒素ガスの 2 種類のガスを導入して雰囲気制御しながら真空浸炭処理しているときの実際の記録チャート¹¹⁾を示す。実際のプロセスでは、品質管理のために制御している炉内 H_2 濃度だけでなく炉内圧力、炉内温度、添加 C_2H_2 流量、添加 N_2 流量と全てのパラメータを記録しながら処理を行っている。

6. 真空浸炭窒化における雰囲気制御

真空浸炭窒化処理はガス浸炭窒化処理と違って、一般的に浸炭処理と窒化処理をプラスする **Fig. 10** のようなヒートサイクル⁹⁾で行う。これは、処理品に炭素 (C) および窒素 (N) を有効に供給するための浸炭と窒化時の圧力がそれぞれ異なっているためである。

真空浸炭と同様の量産型真空浸炭炉を使って、**Fig. 10** に示したヒートサイクルで真空浸炭窒化処理を行った。この場合、窒化処理はアンモニアガス (NH_3) を使い、処理温度、処理時間、圧力、 NH_3 流量、処理品表面積を変化させて行った。**Fig. 11** に 820°C で圧力 : 8000 Pa、処理品表面積 : 5 m^2 一定で NH_3 流量だけを変化させた場合の表面窒素濃度と H_2 濃度の変化⁹⁾を示す。 NH_3 流量が増加するほど SCM415 および S10C とともに表面窒素濃度は高くなり、逆に H_2 濃度は低くなっている。これは、 NH_3 流量が増加すると、炉内の残留 NH_3 量が増加し、逆に H_2 量は減少するため窒化ポテンシャルが上がるためである。試験片の材質に関しては、 NH_3 流量に関わらず SCM415 の方が S10C に比べて表面窒素濃度は高くなっている。

Fig. 12 に 820°C で圧力 : 8000 Pa、 NH_3 流量 : 80 L/min

Fig. 10 Low-pressure carbonitriding cycle⁹⁾.

一定で処理品表面積だけを変化させた場合の表面窒素濃度と H_2 濃度の変化⁹⁾を示す。処理品表面積が増加するほど表面窒素濃度は低くなり、逆に H_2 濃度は高くなっている。これは、表面積が増加すると NH_3 との反応面積が増えることにより炉内残留 NH_3 量が減少し、逆に H_2 量は増加することによって窒化ポテンシャルが下がるためである。このような表面積と H_2 濃度との関係を知れば、表面積が変化しても H_2 濃度が一定になるように NH_3 流量をフィードバック制御することで処理品表面窒素濃度を一定にすることができる。

Fig. 13に圧力：8000 Pa， NH_3 流量：80 L/min，処理品

Fig. 11 Surface nitrogen content of the specimens and hydrogen concentration in the furnace as a function of NH_3 flow rate⁹⁾.

Fig. 12 Surface nitrogen content of the SCM415 specimens and hydrogen concentration in the furnace as a function of surface area of the parts⁹⁾.

Fig. 13 Surface nitrogen content of the specimens and hydrogen concentration in the furnace as a function of nitriding temperature⁹⁾.

表面積：5 m²一定で処理品温度だけを変化させた場合の表面窒素濃度と H_2 濃度の変化⁹⁾を示す。処理温度が高くなるほど表面窒素濃度は低くなり、逆に H_2 濃度は高くなっている。これは、処理温度が高くなると、炉内残留 NH_3 量が減少し、逆に H_2 量は増加することによって窒化ポテンシャルが下がるためである。試験片の材質に関しては、処理温度に関わらず SCM415の方が S10Cに比べて表面窒素濃度は高くなっている。

以上のように炉体に直接装着された熱伝導式水素センサを用いて H_2 濃度を分析することにより、真空浸炭窒化処理についても浸炭サイクルにおいては浸炭ポテンシャルを、窒化サイクルにおいては窒化ポテンシャルをそれぞれ制御することで処理の品質保証が可能となる。

7. 量産処理における雰囲気制御の実例

真空浸炭炉内の水素濃度を水素センサにより迅速に分析制御することにより安定した品質を再現性よく得られるため、多くの雰囲気制御付き真空浸炭炉の販売実績ができた。また、当社の加工部門においても600 kg タイプの雰囲気制御付き真空浸炭炉を合計3台導入し、量産受託処理加工を行っている。加工部門で行っている処理は、真空浸炭処理を指定された自動車部品がほとんどで、部品メーカーと設計段階から共同で立ち上げた製品が多くある。Fig. 14に当社加工部門で稼働している600 kg タイプの量産型雰囲気制御付き真空浸炭炉の外観¹¹⁾を示す。

また、低い圧力範囲でも作動できる水素センサの開発も行った。これにより、使用圧力範囲が異なる他社製真空浸炭炉への水素センサ制御システムの販売実績も増えてきている。その一例として低い圧力で作動するタイプの水素センサで、処理品表面積の違いによるアセチレンガスの分解挙動 (H_2 濃度) を正確に捉えた例¹¹⁾を Fig. 15に示す。

Fig. 14 (Color online) Low-pressure carburizing furnace with atmosphere control system¹¹⁾ (processing gross weight: 600 kg).

Fig. 15 (Color online) Relation between the surface area of parts and hydrogen concentration¹¹⁾ (Carburizing gas: C_2H_2 , Pressure: 300 Pa).

Fig. 16 (Color online) Oxygen sensor for low-pressure carburizing¹¹⁾.

8. 最新雰囲気制御技術

当社の真空浸炭における雰囲気制御技術のなかには、水素センサだけでなく酸素センサによる雰囲気制御技術もある。

Fig. 16に、真空浸炭炉用に開発した酸素センサ¹¹⁾を示す。真空中に耐えられる気密構造と炭化水素ガスの触媒作用を受けない電極材料を採用したことが特徴である。前述の水素センサで処理品が適切な表面炭素濃度になるように制御すると同時に、この酸素センサで真空浸炭炉内の微量の酸化成分を制御することで、真空浸炭の最大の欠点である鋭角部にセメントタイトが生成しやすいことに関してその生成をかなり抑制できるようになった。また、付随効果としてギア等の鍛造肌部、治具、トレーへの煤付着を防止でき、真空浸炭技術の大きな進歩を実現することができた。

9. 結 言

当社の真空浸炭における雰囲気制御技術は2000年に開発して以来、常に性能向上に努めてきた。水素センサと酸素センサによる最適雰囲気制御技術が今後の真空浸炭の本格的な普及に貢献できれば幸いである。

〔文 献〕

- 1) M. Sugiyama, K. Ishikawa and H. Iwata: *Adv. Mater. Process.*, **4** (1999) H29.
- 2) W. Gräfen and B. Edenhofer: *Heat Treatment of Metals*, **26** (1999) 79.
- 3) M. Lohrmann, W. Gräfen, D. Herring and J. Greene: *Heat Treatment of Metals*, **29** (2002) 39.
- 4) K. Kawata: *The Special Steel*, **50** (2001) 24.
- 5) K. Kawata: *Industrial Heating*, **39** (2002) 37.
- 6) K. Kawata, S. Asai and T. Naito: *Proceedings from the 1st International Surface Engineering Congress and the 13th IFHTSE Congress*, Columbus, USA (2002) 68.
- 7) K. Kawata: *Journal of the Japan Society for Heat Treatment*, **44** (2004) 289.
- 8) K. Kawata: *Machine Design*, **48** (2005) 22.
- 9) K. Kawata, S. Asai: *Proceedings of the 17th IFHTSE Congress*, Kobe, Japan (2008) 327.
- 10) K. Kawata: *Journal of the Japan Society for Heat Treatment*, **50** (2010) 601.
- 11) K. Kawata: *Mechanical Surface Tech*, 8月号 (2015) 32.
- 12) K. Kawata: *Nitriding, Carburizing and Plasma CVD* (Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, 2012) p.236.
- 13) H. Klümper-Westkamp: *Proceedings of European Conference on Heat Treatment 2010*, Aachen, Germany (2010) 39.