気体クロマイジングにおけるクロム層深さの検出法について

金 武 典 夫*・白 井 宏**

A Method for Determining the Depth of Chromium Layer in Gas Chromizing

Norio KANETAKE and Hiroshi SHIRAI

This report describes the chromizing capability relating to the depth of chromium layer and a method for measuring the depth. The measurements were made by electric resistance and thermoelectromotive force methods with chromized carbon steel and nickel wires. The electric resistivity of chromized carbon steel wire increases in proportion to the depth of chromium layer. It has become clear that the electromotive force of the sensor consisted of chromized carbon steel wire-nickel wire increases proportionally to the depth of chromium layer. This is the same with the chromized nickel wire-nickel wire sensor. Thus the gas chromizing process can be controlled by measuring the electromotive force of these sensors.

1. 緒 言

近来、クロマイジングは工業的に種々利用されるようになってきた^{1)~5)}。そして、その処理法には、気体法、粉末バック法、ならびに塩浴法などがある。クロマイジングにおいて、被処理品の表面 Cr 濃度や Cr 層 (Cr 拡散被覆層) の深さは、通常、被処理品の材質、クロマイジング浸透剤の種類と濃度、キャリアーガスの種類、処理温度、時間などの影響を受けるが、これらについて粉末バック法ではすでに上田らによって研究されている^{6)~8)}。しかるに、気体クロマイジングでは浸透剤と被処理品間の反応は非平衡であり、かつクロマイジングの気体ふんい気の状態は時間とともに変化するため、定められた Cr 層深さなどを得るように処理するには、その気体ふんい気の有しているクロマイジングの能力を常に把握してプロセスを制御する必要がある。しかしながら、従来よりこれらに関する研究は少ないようである。本報では気体クロマイジングの能力を検出体の Cr 層深さの変化として捕え、この Cr 層深さの変化を電気抵抗法ならびに熱起電力法の 2 方法により測定することについて検討を行なった。

2. 実験方法

2-1 試 料

* (株)キトー (川崎市多摩区中野島1084)
KITO Corporation 1084, Nakanoshima,
Tama-ku, Kawasaki-shi

** 同上、現在は東海大学情報技術センター (渋谷区
富ヶ谷2-28-4)
Tokai Univ. 2-28-4, Tomigaya, Shibuya-ku,
Tokyo

Cr 層を検出する試料に炭素鋼線と Ni 線を用いた。炭素系鋼線は S 15C (0.15% C) で、線径 0.3, 0.65, 1.0 mm, Ni 線は 99.9% Ni, 線径 0.3mm である。また、クロマイジングを施した部分の長さは 100mm である。

2-2 気体クロマイジングの処理法

図 1 は実験用気体クロマイジング装置の概要である。図中クロマイジングを行なうチャンバーはステンレス鋼 SUS308 で加熱帯の容積は 850ml である。なおクロマイジング後の試料冷却のために冷却装置が設けられている。

キャリアーガスには Ar を用いた。クロマイジング浸透剤は CrCl_2 の微粉末で、原料タンクに蓄えられ、定量スクルーコンベヤーで送入量を調節し、Ar でチャンバーに移送される。処理中に Ar と余剰の CrCl_2 および FeCl_2 などは排気系統より洗浄装置 (図示していない) を通じて系外に排除する。クロマイジングはあらかじめトリクロロールエチレンで脱脂した試料をチャンバーに入れ、Ar を 500ml/min の割合いでチャンバー中に送入することにより完全に空気を置換したのち加熱し、1000°C に達したことを確認してから CrCl_2 を 20~60g/hr 送入して 0.5~10hr 処理を行ない、処理後直ちに冷却した。なお CrCl_2 送入力と処理時間は、必要とする Cr 層深さに対して変化させた。

2-3 測 定 法

クロマイジングした検出体は、その断面について顕微鏡観察と XMA による Cr の線分析を行なった。なお本報では組織上から、表面の白層深さと Cr 拡散層深さの総和をもって Cr 層深さとした。検出体は Cr 層深さに対応させて電気抵抗ならびに熱起電力をつぎの方法で測定した。

Fig. 1 Experimental gas chromizing apparatus.

Fig. 2 Method for measuring thermoelectromotive force. ($T_1^\circ\text{C} > T_2^\circ\text{C}$)

Fig. 3 Relation between depth of chromized layer for the 0.15% C-steel and depth of chromized layer for the Ni wire. (chromizing temperature: 1000°C , Ar: 500ml/min, CrCl_2 60g/hr.)

i) 電気抵抗法

検出体として炭素鋼線を用い、クロマイジングにより Cr 層深さを変えた検出体の電気抵抗を電位差計法により測定した結果から電気抵抗率を求めた。

ii) 熱起電力法

図2は熱起電力測定法の概略を示したもので、検出体は N_1, N_2 , 1 対の金属線により熱電対を構成する。すなわち N_1 は Ni 線でクロマイジングされないように石英管で被覆し, N_2 はクロマイジングを施した炭素鋼線または Ni 線である。A は测温接点, B は基準接点で, N_3, N_4 は N_1, N_2 と同一の金属線を用いた導線である。

N_2 だけクロマイジングが行なわれた検出体について、测温接点を熱電対検定用電気炉に入れ、Ar ふい気中で所定の温度に加熱し、短時間に测温接点温度 $T_1=600\sim 1100^\circ\text{C}$ と、基準接点温度 $T_2=0^\circ\text{C}$ に対する熱起電力をミリボルト計で測定した。またクロマイジング処理中における検出体の Cr 層深さを観察するために、検出体をクロマイジングしてからチャンバーの中間まで引き出し、测温接点を処理温度帯 (温度 $T_1^\circ\text{C}$) に置き、基準接点を冷却帯 (温度 $T_2^\circ\text{C}$) に保持して熱起電力を測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 被処理品と検出体の Cr 層深さの関係

あらかじめ被処理品と、炭素鋼線および Ni 線の検出体を各種の条件下でクロマイジングを行なった結果、被処理品と検出体のそれぞれの Cr 層深さの間に直線的相関関係が認められた。図3はその一例で、0.15% C 炭素鋼の被処理品と 0.3mm Ni 線検出体を、処理温度 1000°C Ar 500ml/min, CrCl_2 60g/hr の条件でクロマイジングしたときの Cr 層深さの関係である。このように被処理品と検出体の Cr 層深さに相関関係があるため、検出体の Cr 層深さをもってクロマイジングプロセスの制御ができる。そのために検出体の Cr 層深さの変化を電気抵抗法と熱起電力法により測定した。

3-2 電気抵抗法

処理温度 1000°C , Ar 流量 500ml/min, CrCl_2 供給量 60 g/hr のもとで 1~10hr でクロマイジングを施した炭素鋼線の断面における金属組織は、表面に Cr 濃度の高いいわゆる白層が現われ、その下層に Cr 拡散層が認められた。また断面の表面近傍について XMA による Cr の線分析を行なった結果、表面 Cr 濃度は約 68~75% であり、従来の報告にみられるように処理時間が長いほど Cr 濃度が増加する傾向⁸⁾は本報ではほとんど認められなかった。図4は検出体における Cr の分析結果の一例を示したもので、線径 0.6mm, Cr 層深さ $27\mu\text{m}$ の場合である。

Fig. 4 Distribution of Cr concentration in chromized steel wire.

Fig. 5 Relation between the electrical resistivity and the depth of chromized layer.

つぎに図5はクロマイジングを行なった0.65と1.0mmの炭素鋼線検出体におけるCr層深さによる電気抵抗率の変化を示したものである。(注：測定時の周囲温度24°Cで以下同様である)。Cr層深さが厚くなるほど電気抵抗率の増加が認められた。また図6は検出体の線径をD、非クロマイジング部の直径をdとしたとき、 $(d/D)^2$ と電気抵抗率の関係を示したが、線径に関係なく両者に一定の関係が成立するようである。

以上の結果から検出体のCr層深さを電気抵抗率より判定できることが明らかとなった。なおFe-Cr合金の電気抵抗率はCr含有量により変化し、約40%で極大値となる⁹⁾。しかるに本報のごとく比較的に表面Cr濃度と濃度勾配の変動が少ない場合には問題ないが、本報と異なりCr濃度の水準に大きな変化があるときは、そのCr濃度水準についてCr層深さと電気抵抗率の関係を検討しておく必要がある。また検出体は図5からも明らかのように小線径の方がその感度は向上する。

3-3 熱起電力法

検出体としてN₁は直径0.3mmのNi線、N₂は同径の炭素鋼線の組合せについて検討した。処理条件は3-2と同様である。図7は熱起電力を測定した結果の一例であるが、クロマイジングしない場合と、クロマイジングを行ないCr層深さ33μmとしたものにおける各々の熱起電力を示した。すなわち検出体にクロマイジングを施す

Fig. 6 Relation between the electrical resistivity and $(d/D)^2$ on the steel wire.

ことにより熱起電力の増加が認められた。なおこの場合、0.3mmの炭素鋼線では、測定時に切断することがある。そこでこれを防ぐため0.63および1.0mmのように線径の太い炭素鋼線を用いて熱起電力を測定したが、クロマイジングによる熱起電力の変化は極めて少ないことが認められた。このほか線径が小さい場合でも切断しない金属線としてN₂に0.3mmのNi線を用いて実験を行な

Fig. 7 Thermoelectromotive force for the thermocouple of Ni-steel and Ni-chromized steel. (T_2 : 0°C)

Fig. 8 Relation between the thermoelectromotive force and depth of chromized layer. (Thermocouple: Ni-chromized Ni)

Fig. 9 Thermoelectromotive force for the thermocouple of Ni-chromized Ni. (T_2 : 0°C)

い、その断面について、金属組織観察とXMAによるCrの線分析によりCr層深さを求めた。Ni線の表面Cr濃度はいずれの処理条件でもほぼ85~90%Niであった。

つぎにNi線についてクロマイジングを施した検出体の熱起電力に対するCr層深さの影響の一例を図8に示す。 T_1 : 800~1000°C, T_2 : 0°Cにおいて、Cr層深さが厚くなるほど熱起電力は増加する。図9は検出体のCr層深さが、10, 30, 40 μmで、 T_1 が800~1000°Cにおける熱起電力の変化であるが、Cr層深さが厚いほど熱電能は大きくなる。

つぎに N_2 がNi線である検出体を用い、所定のクロマイジング処理を行ってから、先端がチャンバーの中間にくるまで検出体を引き出し、測温接点が処理温度帯にあり、基準接点が冷却帯に保持したときの熱起電力を測定した。

図10は処理条件は3-2に準じ、 $CrCl_2$ 送込量を20~60 g/hrに変化した場合の各処理時間に対する熱起電力の変動を示したものであるが、処理時間とともに熱起電力の増加が認められた。また熱起電力に対するCr層深さの影響は、Cr層の深さ、すなわち時間に対して放物線的に増大する傾向がみられた。

3-4 気体ふんい気のクロマイジング能力の検出

本報の気体クロマイジングにおいては、そのふんい気

Fig. 10 Thermoelectromotive force as a function of chromizing time.

(Thermocouple : Ni-chromized Ni,
T₁ : 1000°C, T₂ : 98°C)

中で,

の置換反応により Cr が析出し、さらに Cr と Fe の相互拡散で Cr が被処理品に浸透拡散する。また生成した FeCl₂ は直ちに系外に排出されるため、反応は促進されることになる。

被処理品の Cr 層深さは、Cr の析出と拡散速度により支配されるが、これらはふんい気中の CrCl₂ 量、FeCl₂ 量と処理温度および時間の影響を受ける。この気体ふんい気のクロマイジング能力をクロマイジングポテンシャルと仮称し、同一温度、時間において Cr 層深さの厚い場合をクロマイジングポテンシャルが高いと考えると、Cr 層深さの変化を知ることにより、ふんい気の状態を把握することが可能となる。すなわち炭素鋼線の検出体を用い、クロマイジング後、電気抵抗を測定して前掲図 5、図 6 の関係より Cr 層深さを求めれば、その処理時間当りのクロマイジングポテンシャルを判定することができる。

つぎに熱起電力法において、クロマイジングを施された検出体の Cr 層深さと熱起電力の間には図 7、図 8 のような関係が認められるため、熱起電力法によってもクロマイジングポテンシャルの検出が可能である。例えば図 10 において熱起電力の変化に対する CrCl₂ 送入量の影響が顕著に現われている。このほかクロマイジング処理中に検出体を移動させて熱起電力を測定する方法を採用すれば、 dE/dt (E : 熱起電力, t : 時間) から Cr 層生成速度が求められ、これにより CrCl₂ 送入量の増減や処理時間などのクロマイジングプロセスの制御が可能となる。

る。

4. 結 論

気体クロマイジングで、その気体ふんい気のクロマイジング能力を把握することはプロセス制御上必要である。本報ではこのクロマイジング能力を、検出体の Cr 層深さの変化として捕え、この Cr 層深さを電気抵抗法ならびに熱起電力法で測定することについて検討し、つぎの結論が得られた。すなわち、

- 1) 炭素鋼線の検出体は、クロマイジングにより Cr 層深さの増大とともに電気抵抗率は向上することが認められた。
- 2) 検出体の線径に関係なく、非クロマイジング部の直径と検出体線径との比の 2 乗は電気抵抗率と一定の関係にあるようである。
- 3) クロマイジングが施された炭素鋼線または Ni 線と、Ni 線との組合せによる検出体で、Cr 層深さが厚くなるほど熱起電力も増加することが認められた。
- 4) クロマイジング処理中に検出体の熱起電力を測定することにより、クロマイジングプロセスの制御が可能である。

(1976-1-8 受理)

文 献

- 1) M. L. Becker, H. Dorner ; Industrielle Anwendungen der Interchrome-Diffusionsverfahren für Eisen und Nichteisenmetalle, Härtereitechn., Mitt 17, 229 (1962)
- 2) A.L. Baldi ; A Versatile Chromium Diffusion Process, Metal Progress, 87, 109 (1964)
- 3) J. Borgnon ; La Cémentation par le Chrome Aspects Physiques et Mécaniques, La Pratique des Industries Mécaniques, 48, 113 (1965)
- 4) 上田重朋 ; 拡散被覆法 (II), 熱処理, 13, 200 (1973)
- 5) 鶴野達二 ; 鋼のアルファタイジング, 熱処理, 9, 105 (1969)
- 6) 上田重朋, 光田章一 ; クロム拡散被覆法層の形成におよぼす素材成分の影響について, 本誌, 24, 645 (1973)
- 7) 上田重朋, 光田章一 ; クロム拡散被覆法における素材表面へのクロムの析出について, 本誌, 24, 574 (1973)
- 8) 光田章一, 上田重朋 ; ステンレス鋼表面に形成されたクロム拡散被覆層に関する一考察, 日本金属学会誌, 36, 1009 (1972)
- 9) 袋井忠夫 ; 新制金属講座, 電気材料, p. 60 (1960, 日本金属学会)