新タフトライド法の 最近の発展について

Recent Development in New-Tufftride Process

塩 谷 恩^{*}

Megumi Shioya

新タフトライド法は、処理部品の耐摩耗性、耐食性並びに疲れ強さを増加する方法として画期的な処理法である。さらに最近、この処理に引きつづいて表面酸化を行う複合処理法が、これらの特性を一層改善するといわれる。これについて現況を紹介する。

1. まえがき

新タフトライド法は、従来行われてきたタフトライド法のシアン公害対策を目的として開発された塩浴窒化法である。このプロセスでは、有害物質である青化物は原料中に含まれていない。このプロセスの効果は、従来のものと同じく、ほとんどの鉄系部品に対して、耐摩耗性、疲れ強さ、耐食性等の特性が向上する所にある。また、そればかりでなく処理による寸法変化が、きわめて少ないという特徴もある。

なお、処理コストも比較的安いことから、その応用範囲は広く、材質的には鋳物、焼結金属を含むすべての鉄系部材を対象とする。そして自動車、製鉄、造船、油圧機器、産業機械、事務機、電算機、金型、工具関係などの部品類に広く応用されている。

最近、新タフトライド法の発展にかかわる新技術が注目の的となっている。それは新タフトライド処理後、さらに部品をアルカリ系の酸化性バス

中に浸せきして表面酸化を行う方法で、この処理を行った部品は、特異な黒染様の外観を呈し、また、その表面特性である耐摩耗性、耐食性は、新タフトライド処理のみの場合よりも、さらに改善されることが明らかとなった。

この複合処理法は、新しい表面処理技術として、今後の発展が期待される。そこで本稿においてはこの複合処理について現況を報告したいと思う。

2. 作業のあらまし

新タフトライド法⁽¹⁾を行うために使用する窒化炉は、ガスまたは電気による外部加熱炉で、ポットには、鉄ポットにチタニウム板を内張りしたもの、あるいはオールチタニウムポットが使用される。このポットの中に、無公害性の窒化剤 TFI（商品名：アルカリ金属のシアン酸塩を主成分とする）を入れて加熱溶解し、温度は 580℃ に保持して、空気吹込みを行いつつ処理を行うのである。

新タフトライド法は、その主剤である TFI の名を取り TFI 法と表示する。これに対して TF

*パーカー熱処理工業㈱ 第二技術部長

〒103 東京都中央区日本橋 2-16-8

☎ 03-278-4531

*Parker Heat Treating Co., Ltd.

16-8, Nihonbashi, 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103

I 処理後、酸化性バス ABI（商品名）に浸せきする複合処理法は、TFI-ABI 法と表示する。酸化性バス ABI は、これまで AK バスと呼ばれたが、内容は同じものである。TFI 作業においては、中心となる窒化作業の前後に若干の前工程及び後工程がある。

前工程に属するものには、脱脂、洗浄及び予熱がある。通常、熱処理工場に持込まれる部品類には、油、切りくず、ごみなどが付着しているので、これらを脱脂、洗浄して除去した後、約 300~400℃で予熱を行う。後工程としては、冷却（水冷、

油冷、空冷）操作を終えた後、湯（水）洗を行い、付着ソルトを除去し、防錆油処理を行い処理は終わる。

複合処理を行う場合は、酸化性バス ABI を窒化炉の次に配置し、窒化炉から取出した部品を暫時（30分以内）この中に浸せきしてから前記の後工程に移るのである。

新タフトライド法の作業については、公害防止上と環境衛生上の見地からいろいろ改善工夫が行われている。これらについて、現在わが社が実施している方法⁽³⁾を若干紹介する。

写真1 新タフトライドラインの
囲いの内部状況（東松山工場）

写真2 屋外スクラバーの外観（東松山工場）

(左)

(右)

左：TFI 580℃×90分

右：TFI 580℃×90分—ABI 450℃×6時間

写真3 SPC材の組織

先ずソルトフュームを発散する窒化炉，ABIバスや蒸気を発生する水冷槽，湯洗槽等は，作業場から隔離した囲いの中に収容し，発生するソルトフュームや蒸気は排風機で場外に排出し，戸外に設けてあるスクラバーで洗浄して大気中に放散させる。これらのソルトフュームや蒸気は，水，希アルカリ，希酸等に易溶性であるのでスクラバーにより容易に除去することが出来る。

写真1は弊社東松山工場における囲いの状況をまた写真2は屋外スクラバーの外観を示す。同工場では，作業の結果，水冷槽や湯洗槽等に溶け込んだソルト分はすべて蒸発によって固化させ回収し，ソルトを含む廃水としては一切排出しないいわゆるクローズド法式を採用しているので水質汚濁にかかわる問題は全く発生しない。

3. TFI及びTFI-ABI処理品の物性

3-1 表面層の構造

写真3の左はSPC材にTFI(580℃×90分)処理を行ったものの組織，右は同材質にABI(450℃×6時間)処理を行った複合処理の組織の写真を示す。これらの写真に見られる表層部の白層は化合物層と呼ばれるもので，X線回析の結果その構は $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ である。

写真の右には白層部の最表面に黒色に見える層が認められるが，これはABI処理によって形成された酸化皮膜層であって，X線回析の結果この

組成は Fe_3O_4 であり，表層部の $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 層が一部酸化されて生成したものと考えられる。

処理時間はおおむね30分以内でよく耐摩耗性及耐食性が向上する。この場合の酸化皮膜層の厚みは1~1.5 μm 程度で，大変薄く，なぜ，このような薄い層が耐摩耗性及耐食性の向上に大きく作用するかは大変興味あるところであるが，今日この理論は未だ十分に解明されていない。

図1⁽⁴⁾はTFI(580℃×3時間→水冷)とTFI(580℃×3時間)-ABI(350℃×20分)の複合処理を行ったC15(S15C相当)試片について，化合物層内のNとOを，オージェ電子分光により分析した結果を示す。

この結果から知られることは，N分布は両者共大体同じであるが，Oの分布は大変異なった値を示し，TFI単独の場合(図の左)は，深さに関係なく，低い値で一定値を示すが，複合処理を行ったもの(図の右)は，深さ約5 μm のところで，7.5%の最大値を示す。

なおこの影響は深さ約13 μm のところまで及んでいるのが認められる。組織上認められる黒色層は1~2 μm 程度であるから，Oはこの黒色層外の化合物層中にも存在することになる。この化合物層中にあるOがどのような形態で存在するかは議論の多い問題であるが，現在のところOは窒化物の結晶格子内に，フリーなOとして存在していると考えられている。

図2⁽⁴⁾は複合処理における表面粗さと耐食性の

図1 オージェ電子分光による表面層の分析(N, C)

関係を工程別に表示したものである。右の棒グラフは各工程における粗さで、Perthometer のRmスケール(μm)で表示してある。

下図は、それぞれの工程における耐食性を、塩水噴霧テストの耐久時間をもって表示したものである。

研削のみの場合、表面粗さは約2.5 μm 、耐食性は10時間以内を示し、これをTFI-ABI処理を行った場合、表面粗さが5 μm までに増加し、耐食性は200時間以上にまで高められたことを示している。さらにこれをラッピングすると、粗さが約1.2 μm に低下し、耐食性も120時間程度に低下する。

これは加工によって、表面酸化層のOのリッチな部分が一部取去られたからであると考えられる。そこで再びABI処理を行うと、表面粗さはラッピング後の粗さと同じ1.2 μm になり、耐食性も再び向上して200時間以上の値となる。以上の結果から、粗さを最小におさえ、かつ最高の耐食性を得るには、ラッピング加工を行ったのち再びABI処理を行うことが推奨される。

3-2 耐摩耗性

S15C材について、TFI(580℃×90分水冷)とTFI(580℃×90分)-ABI(230℃水冷)の耐摩耗性を比較した結果を図3⁽⁴⁾に示す。この図から解することは、TFI処理のみの摩耗量は、5時間あたりから著しくなっているが、TFI-ABI処理の場合は、TFIの場合よりも低い摩耗量を示す傾向が認められる。

3-3 耐食性

42CrMo4材のシャフトの塩水噴霧による耐食テスト⁽⁴⁾の結果によると、硬質クロムめっきをしたものは約70時間のテスト後腐食が始まったのに対し、TFI-ABI処理を施すと、220時間のテスト期間中発錆が認められなかった。

またS45Cの完全焼なまし後のテストピースに硬質クロム層を41.3 μm めっきしたものと、TF

図2 TFI-ABI処理の工程と粗さ、耐食性

図3 TFI → 水冷とTFI-ABI 水冷の耐摩耗性

I (580℃×90分)－ABI (400℃×10分)－ラッピング－ABI (400℃×20分)の複合処理を行ったものをJIS D 0201によって比較テストした結果によると硬質クロムめっきの耐食時間2時間に対して、複合処理の場合7時間であり、約3倍の耐食性を示す結果が得られた。

3-4 耐疲れ強さ性

これまで述べた諸特性は、窒化層の表層部の化合物層および化合物層の最表面に生成された酸化層によるものと考えられるがこれらの特性とは別に、著しい疲れ強さの増加⁽²⁾がよく知られている。疲れ強さの増加は、化合物層下にあるNの拡散部分(拡散層)に起因するものと考えられている。

一般に窒化処理は、他の表面処理である浸炭、浸炭窒化等と比較して疲れ強さの向上が著しいといわれ、特に塩浴室化の場合にはその効果が顕著である。例えば、材質S15C、 $\alpha_K=2$ の切欠きテストピースの回転曲げによる疲れ強さ値は約12kg/mm^{3/2}であるが、これをTFI (580℃×2時間→水冷)したものは約45 kg/mm^{3/2}の値にまで上昇する。

TFI-ABI複合処理の場合には、TFI処理後350℃内外の温度のABIバス中に若干浸せきされることになり、その際、拡散層中に固溶しているNの一部はFe₄Nの形で析出するため、固溶窒素の濃度が減じて疲れ強さが低下する懸念がある。しかしこのことは非合金鋼に限られ、合金鋼にはこの問題はない。なお低下するにしても最大20～30%程度であり、処理による圧倒的増加から比べればはるかに小さい。

このような懸念はあっても、多くの場合、複合処理を行うことは有利と考えられる。その理由は、複合処理によって形成される優れた耐食性のある表面層は、部品の長期間使用中、腐食によって作られる表面層の切欠き形状や、電気化学的原因による脆性の発生を防止し、疲れ強さ性の長期保存を保証するからである。

3-5 寸法変化の少ないこと

処理部品の寸法変化の少ないことは、タフトライド法の大きな特徴としてあげることができる。その最大の理由は、処理温度が鋼の変態点以下の低い温度であるため、変態による寸法狂いが少ないことによる。

ただし処理によって加熱や冷却が行われる以上若干の寸法変化はやむ得ないと思われる。また窒化によって生成される窒化層は、わずかではあるが、寸法の太りを生ずるものである。しかし、タフトライド処理法が本来寸法変化や変形の少ない処理法であることは次の事例からも理解ができる。

自動車などのクランクシャフトは、曲がりや、寸法変化に対して、最も厳しい部品であるが、現在量産的にTFI処理が行われている。クランクシャフトの処理をTFI-ABI処理で行っているヨーロッパの自動車メーカーの話によると、TFI処理の場合は、処理後、曲り直しを行う必要のあるものが若干出たが、複合処理を行った場合は、その必要が全くないということである。複合処理によって、曲がりの発生が少なくなったのはTFI炉からの冷却がABIバスへの投入によって緩和されたためであると思われる。

4. 応用例

本来タフトライド法には、広い応用面があることはまえがきの項で述べたところであり、またこれまで多くの報告が行われているのでここで説明することは省略するが、複合処理法の登場によってまた別の応用面が追加されたので若干紹介したいと思う。

自動車のシャーン部品のように、雨水による腐食とエンジンの振動による疲れ負荷を受けるものや、農耕機のパワーショベルのように、雨水、土砂等による腐食と摩耗にさらされるものには、この複合処理が適当と考えられる。

農耕用パワーショベルの部品類(ショベルシリンダー、リフトシリンダー、ヒンジボルト等)は、目下ヨーロッパにおいてTFI-ABI処理が行われて好結果が得られているといわれているものである。また海水の腐食にさらされるスライドバルブは、当初亜鉛コーティングされたものが使用されていたが、これをTFI-ABI処理に切りかえたところ、3ヶ月の寿命であったものが12ヶ月まで延びたと報告されている。

自動車工業や、家具(事務用机や椅子)製造工業に使用されるガスプレッシャースプリング類は、

硬質クロームからTFI-ABI処理に切りかえてコストの節約ができたといわれる。なおこれらの応用例とは別に、複合処理の特異な黒色の外観を得ることを目的とした応用例もある。

例えばカメラ部品や、光学機械の部品類には、光の反射をさける目的で、暗色または黒色の表面外観を好むものがあるが、このような面への応用に対しても良結果が報告されている。

5. TFI-ABI 処理のコスト

TFI 処理単独の場合に比較するとTFI-ABI 複合処理のコストは当然割高となるが、それでも、今日行われている代表的表面処理法のコストと比較して決して高いものではない。

直径35mm、長さ400mmのシリンダーシャフトに夫々、TFI-ABI、硬質クローム、コールドニッケルプレーティング、亜鉛めっきを行った場合のコストの比較が西独⁽⁴⁾において行われたが、その結果によると、TFI-ABI 処理のコストは、亜鉛めっきに次いで第二位であることが示されている。

6. むすび

以上、TFI 処理及びTFI-ABI 複合処理の

現況を紹介した。これまでの説明から理解されると思うが、TFI-ABI 処理によって得られる耐摩耗性や耐食性の特性は従来行われている代表的表面処理の特性に匹敵するものであると考えられる。

またコストも比較的安いことから、この複合処理法は、表面処理法の一分野としてこれから発展するものと考えられる。この際、熱処理業者の立場からTFI-ABI 処理について特に強調したいことは、この処理法においては、表面特性の他にさらに優れた疲れ強さの特性が追加されるということである。

参 考 文 献

- (1) 塩谷恩：新タフトライド法，熱処理，Vol. 16, No. 5, 1976, P 262～P 266.
- (2) 塩谷恩：機械の損害とその防止に役立つ表面処理，金属，Vol. 150, No. 7, July 1980. P 59～P 62.
- (3) 塩谷恩：熱処理におけるソルトバス利用の利点と問題点，工業加熱，Vol. 117, No. 6, 1980. P 34～P 40.
- (4) DEGUSSA社：技術ニュース

OKUNO

オクノはこれからの時代が必要とするものをつくっています。

表面処理剤の総合メーカー

- メッキ用光沢剤
- 脱脂・脱錆・前処理剤及び後処理剤
- プラスチックメッキ用処理薬品
- アルミニウム用処理薬品
- 各種研磨剤
- 廃水処理剤
- 公害防止用機器

*このほかガラスカラー・写真用薬品・食品添加物などもつくっています。

奥野製薬工業株式会社

本 社 大阪市東区道修町3-23 TEL (203) 0721 (代表) 支 店 東京都足立区新田3-8-17 TEL (912) 9241 (代表)
 営業所 大阪 TEL (961) 7781・名古屋 TEL (871) 1601 出張所 高崎・城南・横浜・浜松・広島・福岡・工場・技術部-大阪

OKUNO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.