

論文 アセチレンを用いた真空浸炭法*

Vacuum Carburizing Using Acetylene Gas

奥村 望

Nozomu OKUMURA

岩瀬厚司

Atsushi IWASE

Vacuum Carburizing is vacuum process in which the carburizing gas is under a pressure of about 48kPa(360Torr) absolute. Usually Methane or Propane is used as the carburizing gas. This time, we examined the effect of Acetylene gas for high carbon potential carburizing and the carburizing homogeneity of a narrow hole inside. As the result, especially, higher carburizing homogeneity of a narrow hole inside was given using Acetylene gas. This presumed to be what is depended on direct reaction between iron and Acetylene due to absorption on to iron surface. Moreover, reduction of the sooting which was the conventional subject was attained by the vacuum carburizing using Acetylene.

Key Words : Vacuum Carburizing, Acetylene gas, High carbon potential, Carburizing homogeneity

1. はじめに

真空浸炭法は、従来から浸炭処理の量産法として広く実施されているガス浸炭法と比較して、多くの優れた特徴を有している。生産面においては、真空断熱による高温処理化によって、処理時間の短縮化が図れること、品質面においては、粒界酸化が少ないこと、細穴内面の浸炭性が良好なこと、さらに環境面においては、二酸化炭素の発生がなく、断続運転が可能で省エネルギーが図れること、等である。

しかしながら、真空浸炭法は、特殊な用途以外にはそれ程普及していない。これには一般に広く展開されているガス浸炭法にとって替わるだけの優位性が十分に発揮されていないこと、すなわちいまだ解決すべき課題が存在することを示している。真空浸炭法における課題の一つに、煤の発生という問題がある。これは浸炭ガスとして炉内に直接炭化水素系ガスを供給するため、熱分解によって発生した多量の煤のメンテナンスが必要となり、操業面、コスト面でマイナス因子となっている。

本報告は煤発生低減化を狙い、 C_2H_2 (アセチレン)ガスを用いた真空浸炭法による高濃度浸炭、細穴内面の浸炭性と C_2H_2 ガスによる浸炭反応につき考察を加える。

2. 真空浸炭法の特徴

真空浸炭炉の開発は、米国で行われた¹⁾。そのきつ*(社)日本熱処理技術会の了解を得て、協会誌 第38巻4号(1998.8)より一部加筆して転載

かけは処理時間の短縮化を狙い、処理温度の高温化の試みが各社で実施され、ガス浸炭炉では炉構造、処理法を含め限界があることが明らかとなり、真空熱処理炉が浸炭に利用できないかと研究されたのが始まりである。

米国における初期の真空浸炭法では、浸炭ガスとして CH_4 (メタン)ガスを用い、処理温度1040℃、処理圧力も数kPa～20kPa(数10～150Torr)の条件下で実施されていた。その後、1974年ころから日本での設備製造、販売が開始され現在に至っている。

真空浸炭法の特徴をまとめると以下のようである。

- (1) 高温短時間処理が可能
- (2) 変成炉が不要
- (3) 雰囲気管理が容易
- (4) 粒界酸化がほとんどない
- (5) 高濃度浸炭が容易
- (6) 細穴内面浸炭性が良好
- (7) 間欠運転が可能

2.1 処理条件

2.1.1 浸炭温度

浸炭温度は高温処理による処理時間の短縮を目的とする場合、950℃～1040℃の範囲で一般的には行われるが、細穴内面浸炭とか浸炭窒化を実施する場合には、950℃以下で行うこともある。高温浸炭を実施する場合、浸炭温度の上昇につれて浸炭むらが発生しやすく

なるので浸炭条件の細部検討が必要となる。

2.1.2 処理時間

所用の浸炭深さを得るための処理時間は、浸炭時間 + 拡散時間で表される。高温で長時間処理する場合には結晶粒の粗大化が生ずるため拡散終了後、 A_1 変態点以下までガス冷却して、再度加熱後焼入れする。結晶粒の粗大化が生じない条件では、 A_1 変態点以下までの冷却は不必要で、拡散終了後焼入れ温度まで炉冷して焼入れする。後者の場合は浸炭温度と焼入れ温度の差が大きく、炉冷時間が無視できない場合、拡散処理終了後も炉冷時、焼入れ保持の間、炭素の拡散を生ずるので、拡散時間の補正が必要である。

2.1.3 浸炭深さ、表面炭素濃度

浸炭深さ、表面炭素濃度はHarrisの実験式²⁾を用いて求めることが可能である。

Harrisの実験式

$$D = K t \tag{1}$$

$$t = t_c + t_d \tag{2}$$

$$t_c = t \left(\frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_0} \right)^2 \tag{3}$$

- D : 浸炭深さ
- K : 温度定数
- t : 全浸炭時間
- t_c : 浸炭時間
- t_d : 拡散時間
- C_1 : 拡散後の表面炭素濃度
- C_2 : 浸炭後の表面炭素濃度
- C_0 : 素地の炭素濃度

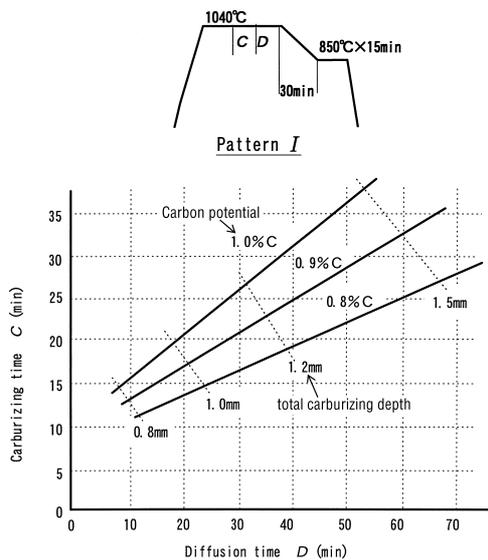


Fig. 1 Relation between diffusion time and carburizing time for Pattern

作業中の管理としては、浸炭時間、拡散時間の設定により、浸炭深さ、表面炭素濃度を調整していることから上記(1)(2)(3)式を用いてチャートの作成例を次に示す。

1) 結晶の微細化処理を行わない場合(パターン)

- T_1 : 浸炭温度
- T_2 : 焼入れ温度
- $t_i (= t_c + t_d)$: 全浸炭時間
- t_2 : 焼入れ保持時間
- t_m : T_1 から T_2 までの降温時間
- K_1 : T_1 における温度定数
- K_2 : T_2 における温度定数
- K_m : T_1 から T_2 まで降温時の温度定数平均値

とすると各ステップでの浸炭深さは次のようになる。

温度 T_1 における浸炭、拡散終了時の浸炭深さ D_1 は、

$$D_1 = K_1 \sqrt{t_i} \tag{4}$$

さらに、温度 T_1 から温度 T_2 まで降温したときの浸炭深さ D_{1+m} は、

$$D_{1+m} = K_m \sqrt{\left(\frac{D_1}{K_m} \right)^2 + t_m} \tag{5}$$

さらに、焼入れ温度 T_2 にて保持終了後の浸炭深さ D_{total} は、

$$D_{total} = K_2 \sqrt{\left(\frac{D_{1+m}}{K_2} \right)^2 + t_2} \tag{6}$$

で示される。以上の関係より浸炭温度1040℃, 焼入条件850℃×15分, 1040℃ から850℃ までの降温時間が30分の場合の浸炭深さ、表面炭素濃度を求めたものがFig.1である。

2) 結晶の微細化処理を行う場合(パターン)

この場合は炭素の拡散を補正する必要がないため、

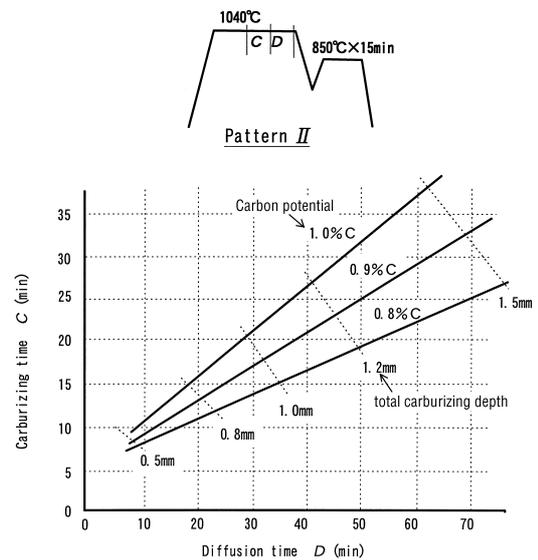


Fig. 2 Relation between diffusion time and carburizing time for Pattern

Harrisの実験式から単純に求められる。Fig.2は浸炭温度1040 の場合のチャート例である。

今回は、浸炭ガスとして C_2H_2 ガスを用いた場合の高濃度浸炭と細穴内面浸炭技術について報告する。

2.2 高濃度浸炭

高濃度浸炭とは、材料表面近傍の炭素濃度を高め、炭化物を析出させる処理である。高濃度浸炭により硬さの向上が図れるため、耐摩耗性、耐焼付性の改善に効果が期待される。高濃度浸炭の方法については、いくつかの提案がなされている³⁾が、真空浸炭技術を用いれば比較的容易に達成できる。

高濃度浸炭においては、炭化物の析出状態を制御することが重要であり、粒界に網状析出すればかえって強度低下の原因となる。また炭素濃度が高くなれば、残留オーステナイトも発生しやすくなり、注意を要する。炭化物の大きさ・形状・分布に注意して、条件設定することが必要である。

浸炭ガスとして C_2H_2 ガスを用い高濃度浸炭した組織をFig.3に示す。処理パターンをFig.4に示すが、 A_{cm} 濃度近くまで浸炭後、ガス冷却により A_{r1} 以下まで急冷し、再度加熱浸炭、冷却を繰り返した。加熱冷却を繰り返すことにより、炭化物は粒界に網状に析出することなく、微細化されほぼ均一に析出した状態となっている。表面硬さは、通常の浸炭と比較し、ピッカース硬度で100～200程度の増加が認められた。

高濃度浸炭については、前述した効果が期待されるが、炭素濃度、炭化物の析出状態と特性についてこの定量的把握が十分になされていないと思われるため、材料面・処理技術面を含め今後の検討が必要と思われる。

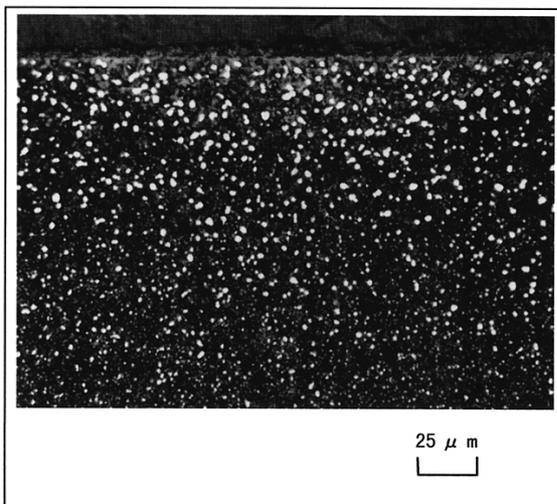


Fig. 3 Structure of high carbon potential carburizing

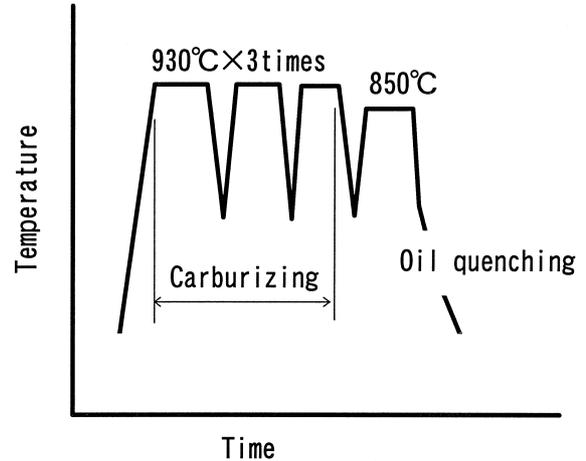


Fig. 4 Treatment pattern of high carbon potential carburizing

2.3 細穴内面浸炭

真空浸炭法における細穴内面の浸炭性については、既に筆者は浸炭ガスとして C_3H_8 (プロパン)+ N_2 (窒素)混合ガスを用いその均一性を報告している⁴⁾。

$C_3H_8 + N_2$ ガスを用いた場合、炉内を一定圧力にて処理するより、パルス的に炉内圧力を変動させる方式の方が細穴内外の浸炭均一性が良好であった。 N_2 ガスの添加は、煤発生の低減化を狙ったものであり、パルスのな圧力変動は、ガスの攪拌効果を狙ったものである。

Fig.5は C_2H_2 ガスを浸炭ガスとして、前回⁴⁾と同様のサンプル(5×55)を用い真空浸炭処理を実施した結果を示す。処理条件は、浸炭温度900、焼入温度850、処理圧力130Pa(1.0Torr)の定圧処理である。 C_2H_2 ガスを用いた場合、パルス方式を用いることなく、極低圧力で細穴内面の均一性が得られる結果を示した。真空浸炭法における浸炭ガスとしては、従来 CH_4 ガスおよび C_3H_8 ガスが使用されているが、極低圧下においては、炉内ガス攪拌が不十分となり浸炭むらが発生しやすい。

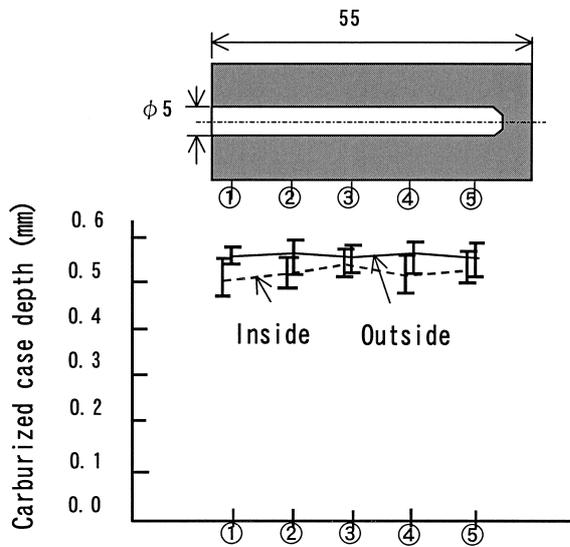


Fig. 5 Carburizing homogeneity of a narrow hole inside by using acetylene

3. C₂H₂ ガスの浸炭メカニズムについて

真空浸炭における C₂H₂ ガスの浸炭メカニズムを考察するため、浸炭ガスとして飽和炭化水素である C₃H₈ ガス、不飽和炭化水素で二重結合を有する C₂H₄ (エチレン) ガス、三重結合を有する C₂H₂ ガスの 3 種類を選び、浸炭時、未浸炭時のガス分解挙動を計測した。

3.1 実験方法

Fig.6は四重極質量分析計の概略図であり、ガス分析の計測条件を以下に示す。

真空チャンバ内圧力

: ガス導入時圧力 13Pa(0.1Torr)

: 導入後圧力 130Pa(1.0Torr)

温度: 930

真空チャンバ容積: 0.5m³

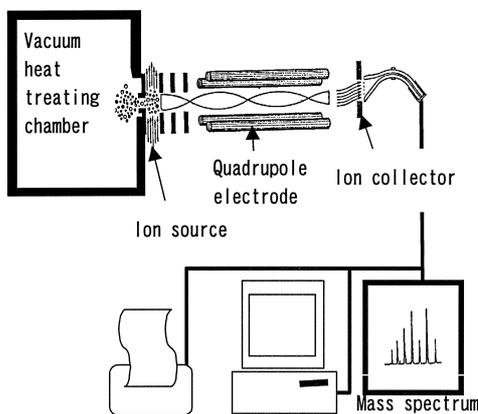


Fig. 6 Quadrupole mass spectrometer

3.2 ガスの分解挙動

Fig.7, Fig.8, Fig.9は加熱温度930 におけるチャンバ内に鋼を入れない場合の C₃H₈ ガス, C₂H₄ ガス, C₂H₂ ガスの熱分解挙動を示したものである。C₃H₈ ガスにおいては、時間の経過に伴い C₃H₈ が減少し、H₂ の増加, C₂H₄, CH_n(微量で分離できなかったため、nとして表記: n=1~4) の生成が認められる²。

C₂H₄ ガスにおいては、C₂H₄ の減少に伴い、C₃H₈ と同様、H₂ の増加, CH_nの生成が認められる。C₂H₄ の分解速度は C₃H₈ に比較して速い。C₂H₂ ガスにおいては、C₃H₈, C₂H₄ ガスと異なる挙動を示す。C₂H₂ の急激な分解に伴い、H₂, C₂H₄ の増加および CH_nの生成が認められる。すなわち C₃H₈ ガスでは、C₃H₈, C₂H₄, CH_nと高級炭化水素から低級炭化水素へと分解が進むと考えられる。同様に C₂H₄ ガスでも C₂H₄, CH_nへと移行する。C₂H₂ ガスにおいては、C₂H₂, C₂H₄, C₂H₂, CH_n, または C₂H₂, C₂H₄, CH_nに移行するものと思われる。

Fig.10, Fig.11, Fig.12はチャンバ内に鋼を入れた場合の C₃H₈ ガス, C₂H₄ ガス, C₂H₂ ガスの浸炭時の分解挙動を示す。C₃H₈ ガス, C₂H₄ ガスの挙動は、熱分解挙動と類似しているが、分解速度の増加と、CH_nの発生が減少していることが異なる。このことはそれぞれ鋼の触媒作用および CH_nが浸炭により消費されているためと考えられる。C₂H₂ ガスの場合は熱分解挙動と大きく異なり、急激な C₂H₂ の減少, H₂ の増加が認められ、C₂H₄, CH_n成分は検出されない。

これらの結果より、C₃H₈ ガス, C₂H₄ ガスにおける浸炭は、CH_n成分が主体であり、C₂H₂ ガスにおいては、鋼表面への吸着による C₂H₂ ガス直接の反応、すなわち C₂H₂ + 2C[Fe] + H₂ の反応に従うものと推測される。さらに C₂H₂ は三重結合を持つ不飽和炭化水素で化学反応性に富み、金属あるいは金属化合物との反応により、金属の誘導体である金属アセチリドを生じる。従って、鋼との反応によりセメントライト(Fe₃C)等の化合物が生成しやすいことも考えられる。

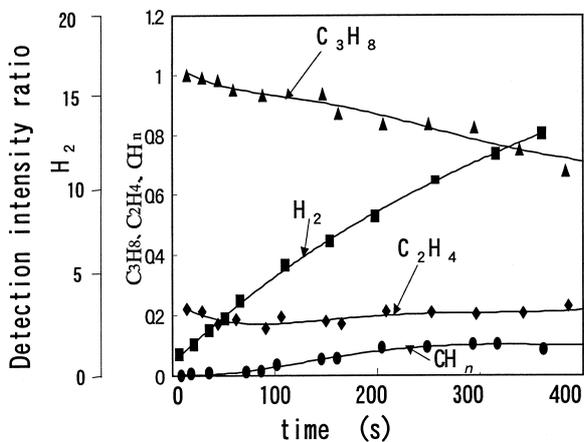


Fig. 7 Thermal resolution behavior of propane

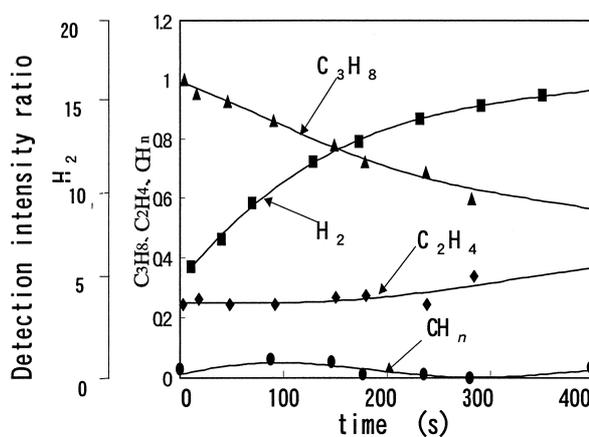


Fig. 10 Carburizing resolution behavior of propane

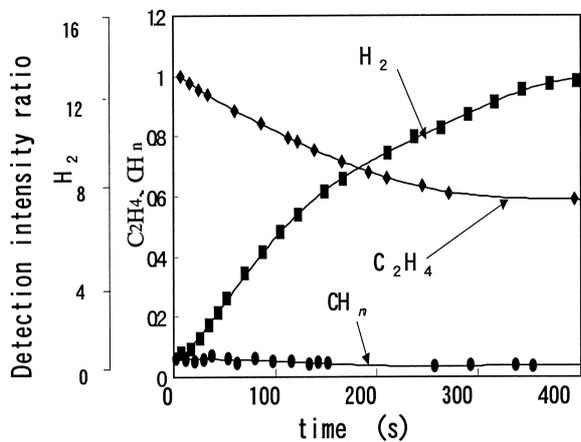


Fig. 8 Thermal resolution behavior of ethylene

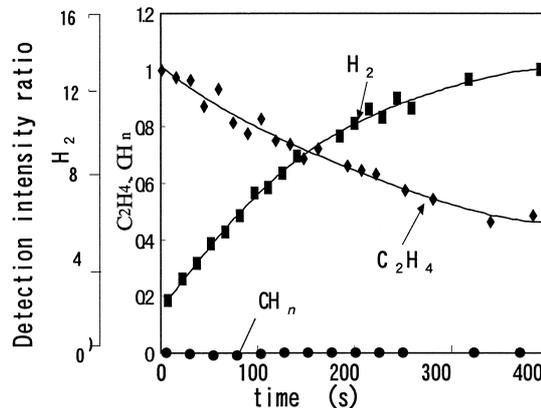


Fig. 11 Carburizing resolution behavior of ethylene

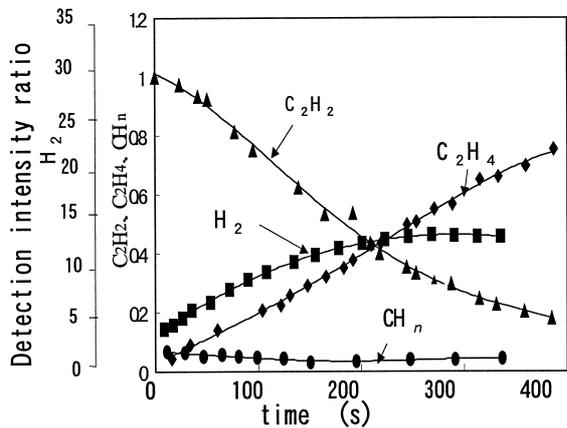


Fig. 9 Thermal resolution behavior of acetylene

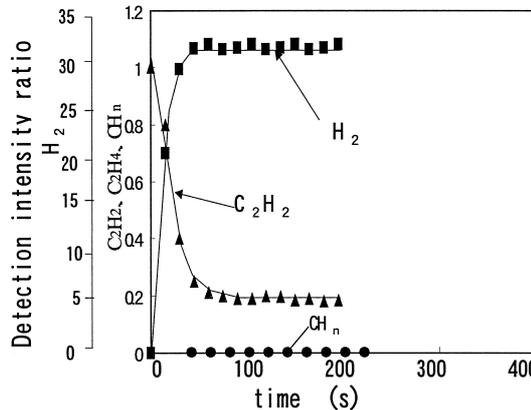


Fig. 12 Carburizing resolution behavior of acetylene

Fig.13は C_2H_2 ガスを用い、930 × 30分の浸炭後拡散をしないで放冷処理を行った場合のセメンタイト析出状態を示したものである。またFig.14は C_3H_8 ガスを用い930 × 30分の浸炭後拡散をしないで放冷処理を行った組織である。

C_3H_8 ガスでは粒界に沿ってセメンタイトの析出が観測されるが、 C_2H_2 では表面に多量のセメンタイトが形成されている。930 × 60秒の処理によっても最表面にセメンタイトが観察された報告もなされている⁵⁾。以上のことから真空浸炭の浸炭ガスとして C_2H_2 ガスの効果は吸着による細穴内面の浸炭性への寄与、鋼との直接反応による高濃度浸炭あるいは炭化物の生成と思われるが、これらについては、今後さらに詳細な検討を要す。

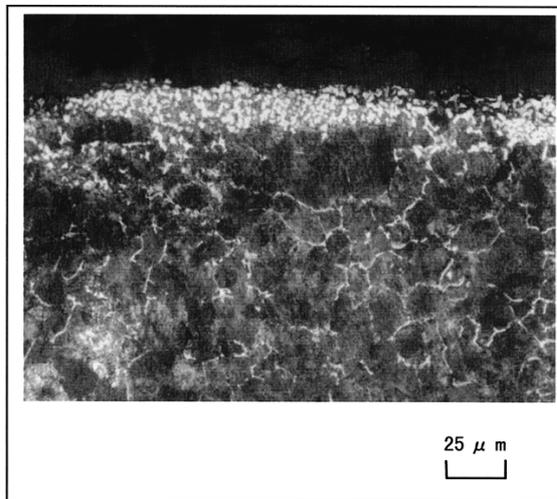


Fig. 13 Carburized structure using acetylene

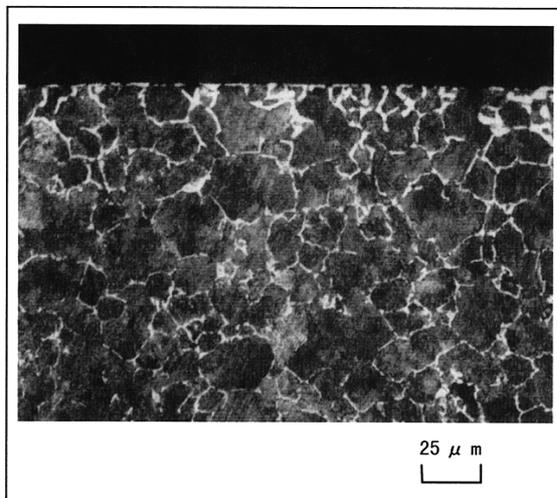


Fig. 14 Carburized structure using propane

4. おわりに

C_2H_2 ガスを用いた真空浸炭法においての高濃度浸炭、細穴内面の浸炭性および浸炭ガスの分解挙動につき報告したが、これまでの真空浸炭のイメージ、すなわち多量の煤発生については、大きな成果が得られた。さらに極低圧下において均一な浸炭が可能であることもこれまでの飽和炭化水素系ガスでは得られなかった結果である。

浸炭メカニズムについては、さらに詳細な研究を必要とするが、 C_2H_2 ガスの鋼に対しての吸着現象が大きな意味を持っていると考えられる。しかしながら C_2H_2 ガス使用については課題が無いわけではない。それは鋼との直接反応が原因と思われるセメンタイト生成のしやすさである。この点に関しては、浸炭・拡散の比などの検討を加え最適化を図る必要がある。また C_2H_2 ガスは従来から使用されている飽和炭化水素系ガスと特性が異なるので、取扱いに対しては異なった注意が必要である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、実験装置等の便宜を図って頂いた(株)日本ヘイズ殿に感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) H.W.Western : Metal Prog., 102,Oct., 101(1972)
- 2) F.H.Harris : Metal Prog., 44, 265(1943) , 45,683(1944)
- 3) O.E.Cullen : Patent, NO.610, 554, Canadian(1974)
- 4) 奥村 望 : 熱処理, 24, 5, p.280(1984)
- 5) 杉山道生 : 熱処理, 37, 3, p.158(1997)



<著 者>



奥村 望
(おくむらのぞむ)

材料技術部
表面処理技術(めっき, 塗装, 熱処理等)関連の研究開発に従事.



岩瀬 厚司
(いわせ あつし)

材料技術部
熱処理・表面改質の研究開発に従事.