

# 過共析鋼の 2 相域での浸炭窒化処理に関する研究

2008 年 9 月

大木 力



	頁
3. 2. 3 窒素濃度分布予測式の決定	73
3. 3 窒素濃度分布予測式の適用範囲の検証	74
3. 3. 1 窒素侵入量での検証	74
3. 3. 2 窒素濃度分布での検証	76
3. 4 考察	81
3. 5 結言	83
3. 6 文献	84
第4章 未分解NH <sub>3</sub> 分圧の場所ムラに関する検討	85
4. 1 緒言	85
4. 2 浸炭窒化処理時の未分解NH <sub>3</sub> 分圧の場所ムラ調査	86
4. 2. 1 調査方法	86
4. 2. 1. 1 バッチ型熱処理炉	86
4. 2. 1. 2 量産用連続炉	88
4. 2. 2 調査結果	90
4. 2. 2. 1 バッチ型熱処理炉	90
4. 2. 2. 2 量産用連続炉	91
4. 3 炉内の未分解NH <sub>3</sub> 分圧分布の計算	92
4. 3. 1 解析の概要	93
4. 3. 2 物性値	95
4. 3. 2. 1 密度	95
4. 3. 2. 2 粘性率	96
4. 3. 2. 3 NH <sub>3</sub> の分解反応速度	96
4. 3. 2. 3. 1 分解反応速度算出の実験方法	97
4. 3. 2. 3. 2 赤外線分析計の値からガスクロマトグラフィーの値への換算	99
4. 3. 2. 3. 3 分解反応速度算出のための実験結果	100
4. 3. 2. 3. 4 分解反応速度の算出	102
4. 3. 2. 4 物性値のまとめ	105
4. 3. 3 NH <sub>3</sub> 導入口での未分解NH <sub>3</sub> 分圧	105
4. 3. 4 解析結果	106
4. 3. 4. 1 バッチ型熱処理炉	106
4. 3. 4. 2 量産用連続炉	109
4. 3. 5 実測値との比較	111
4. 4 考察	113
4. 5 結言	117
4. 6 文献	118

第 5 章 総括	119
謝辞	122
研究業績	123



本論文で使用する主な記号

$A$  : 拡散係数内の未知の定数

$A'$  : 拡散係数内の未知の定数

$A(C)$  : 振動数項の炭素濃度の関数

$a_C$  : 炭素の活量

$a_C^*$  :  $a_C^* \leq 1$  のとき  $a_C$ 、 $a_C^* > 1$  のとき右式で表される変数 
$$a_C^* = \frac{[P_{CO}]^2}{K_1 \cdot [P_{CO_2}]}$$

$a_i$  : 成分  $i$  の活量

$a_N^*$  : 雰囲気ガスと鋼の平衡における「窒素の活量に相当する変数」

$A_{SN}$  : 窒素濃度の飽和値

$B$  : 拡散係数内の未知の定数

$B'$  : 拡散係数内の未知の定数

$C$  : 炭素濃度

$C_G$  : 炭素ポテンシャル

$C_S$  : 被処理材の最表面の炭素濃度

$D$  : 拡散係数

$D_0$  : 拡散係数の振動数項

$E$  : 拡散係数内の未知の定数

$F$  : 拡散係数内の未知の定数

$f_i$  : 成分  $i$  の活量係数

$\Delta G_T^0$  : 標準生成自由エネルギー

$K$  : 窒化の平衡定数

$k$  :  $NH_3$  の分解反応速度定数

$K_1$  : Boudouard 反応の平衡定数

$K_X$  : 窒化の平衡定数

L : Liquid 相

$N$  : 位置  $x$  における窒素濃度

$N_G$  : 窒素ポテンシャル

$N_S$  : 被処理材の最表面の窒素濃度

$P_{CO}$  : 一酸化炭素分圧

$P_{CO_2}$  : 二酸化炭素分圧

$P_{H_2}$  : 水素分圧

$P_{NH_3}$  : 未分解  $NH_3$  分圧

$P_{NH_3}^0$  :  $NH_3$  の分解反応速度調査時の変化開始時点での  $NH_3$  分圧

$Q$  : 拡散係数の活性化エネルギー  
 $q_C$  : 炭素侵入速度  
 $q_N$  : 窒素侵入速度  
 $Q_t$  : 処理時間  $t_t$  における窒素侵入量  
 $R$  : ガス定数  
 $Sc_t$  : シュミット数  
 $T$  : 絶対温度  
 $t$  :  $\text{NH}_3$  の分解反応速度調査時の変化開始時点からの経過時間  
 $t_t$  : 浸炭窒化処理時間  
 $x$  : 浸炭窒化処理材の表面からの距離  
 $x_i$  : 成分  $i$  の質量分率  
 $Y$  :  $\text{NH}_3$  の質量分率  
 $\alpha$  : bcc-Fe  
 $\beta_C$  : 炭素移行係数  
 $\beta_N$  : 窒素移行係数  
 $\gamma$  : fcc-Fe  
 $\gamma''$  :  $\text{Fe}_4\text{N}$   
 $\gamma_N$  : 窒素ポテンシャル  
 $\varepsilon$  :  $\text{Fe}_3\text{N}$   
 $\theta$  :  $\text{Fe}_3\text{C}$   
 $\mu_t$  : 乱流粘性係数  
 $\rho$  : 比重  
 $\infty$  : 浸炭窒化処理材の窒素濃度が事実上無くなる地点の表面からの距離

## 第1章 序論

### 1. 1 研究の背景

転がり軸受は近年の鋼の清浄度向上に伴い、清浄な潤滑条件で、且つ、使用荷重が極端に大きくない場合には鋼の非金属介在物を起点とした典型的な内部起点型剥離はほとんど生じなくなってきた<sup>1)</sup>。内部起点型剥離の例として、剥離起点部に発生する疲労組織の一種を Fig.1-1 に示す。この疲労組織は非金属介在物を中心にして形成されており、ナイトル腐食後に光顕観察すると蝶の様に見えるためにバタフライと命名されている。バタフライの正体は転位セルの集合構造であることが知られており<sup>2)</sup>、集積した転位の密度が臨界転位密度<sup>3)</sup>を超えた時にき裂が発生し、それが進展することによって軸受転走面が剥離すると考えられている。剥離の生じた軸受の外観例を Fig.1-2 に示す。

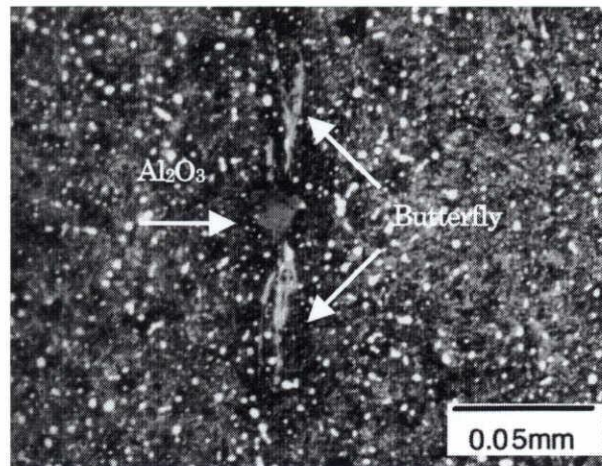


Fig.1-1 Butterfly around non-metallic inclusion.

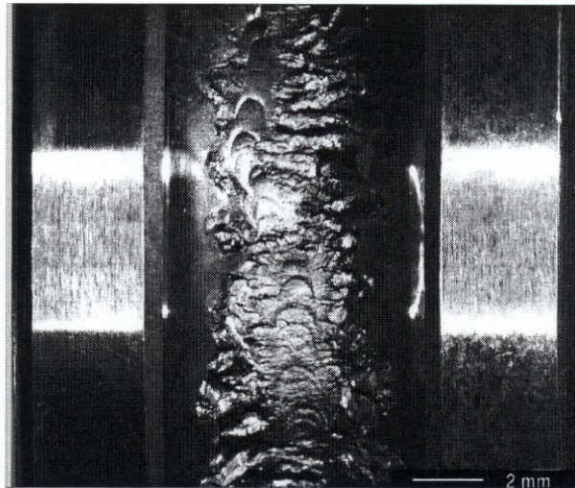


Fig.1-2 Region of failure by rolling contact fatigue ( Ball bearing 6206 ).

一方、転がり軸受の使用環境は苛酷化している。低トルク化のための潤滑油の粘度低減や負荷荷重増加、機械の簡素化による軸受の潤滑条件の悪化など様々な状況が挙げられ、それによる軸受の寿命低下が問題である。現在転がり軸受に最も求められる性能は、苛酷な環境下で生じる剥離を発生し難くすることである。その中で潤滑油中に硬質異物が混入することによって生じる軸受の短時間剥離は最も大きな問題の一つと言える<sup>4)</sup>。異物混入による短時間剥離の例を Fig.1-3 に示す。

潤滑油中の硬質異物が原因となる軸受破損を低減するため、多くの材料開発が行われてきた。軸受用鋼の合金成分変更<sup>5)</sup>や熱処理方法の変更<sup>6)~10)</sup>など、その手法は様々である。熱処理方法の変更を行う場合は、ほとんどが浸炭窒化処理(本論文での浸炭窒化処理とは鋼を  $A_1$  変態点以上に加熱した状態で浸炭と窒化を同時に行う処理である)を基本としており、軸受用鋼にとって浸炭窒化処理技術は非常に重要<sup>5),6),9),10)</sup>である。しかし、浸炭窒化処理技術そのものに関する研究は、理論的<sup>11),12)</sup>にも実験的<sup>13)~18)</sup>にも十分とは言えない。

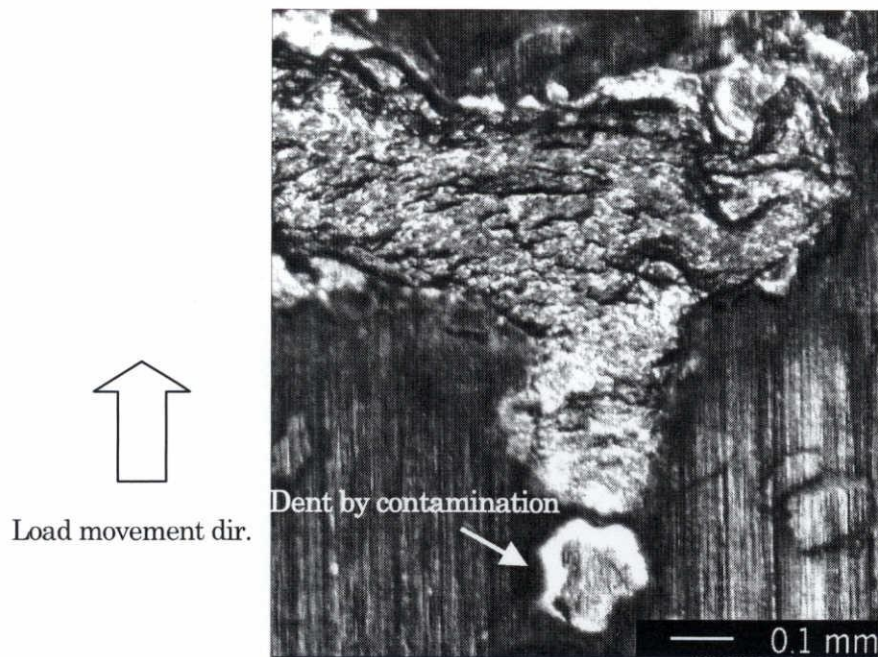


Fig.1-3 Region of failure by rolling contact fatigue under contaminated lubrication condi

## 1. 2 従来の研究

### 1. 2. 1 軸受への浸炭窒化処理技術の適用

浸炭窒化処理技術に関する基本特許<sup>19)</sup>は1960年代中盤に米国で出願されている。日本でもこれを基にして浸炭窒化処理が実施され、軸受へ適用した研究例<sup>6)</sup>は1967年に報告されている。この研究は0.15mass%C-1mass%Cr鋼とSUJ2相当鋼の浸炭品と浸炭窒化処理品の転がり疲れ寿命を比較して、浸炭窒化処理品の転がり疲れ寿命が特に高温(150°C)下で増加されるという結果を得ている。比較的最近の研究<sup>7),10)</sup>では、浸炭窒化処理を施された軸受用鋼は窒化されない通常品に比較して転がり疲れ寿命が清浄な潤滑下、異物が混入した潤滑下の双方において1.5~2倍程度長くなることが明らかにされている。一方で、浸炭窒化処理品では窒化層のマルテンサイト変態開始温度(Ms点)の低下に起因する残留オーステナイト量(残留 $\gamma$ 量)の増加のために経年寸法変化率が增大する<sup>10)</sup>というデメリットも報告されている。

浸炭窒化処理が清浄油潤滑下の転がり疲れ寿命を延命する要因には、単純に固溶強化や析出強化が考えられる。一方、異物が混入した潤滑下で長寿命を呈するメカニズムには別の要因も考えられている。異物が混入した潤滑下での剥離形態(Fig.1-3 参照)は、硬質異物によって形成された圧痕周縁の盛上がり部分が剥離起点になる。盛上がり部分が剥離起点になる原因は、転がり疲れ時の応力集中が疲労を促進させるためであるが、浸炭窒化処理を施した場合には圧痕周縁の盛上がり形状がなだらかになる<sup>5),20)</sup>。なだらかな盛上がり形状は応力集中を低減させるため、浸炭窒化処理品の異物混入潤滑寿命が延命されることになる。盛上がりになだらかになる原因は明らかでないが、例えば残留 $\gamma$ 量が増加したことによって、マルテンサイト誘起変態による膨張が関係している可能性がある<sup>3)</sup>とされている。

### 1. 2. 2 浸炭窒化処理技術の研究例

浸炭窒化処理技術の大枠については、例えば市川<sup>21)</sup>がまとめている。

詳細な研究としては1970年代中盤から実施されており、例えば倉部の1mass%Cr-0.15mass%C鋼への浸炭窒化処理に関する研究<sup>18)</sup>は非常に有用な成果である。この研究ではNH<sub>3</sub>の分解反応速度に及ぼす炉壁材質、製品表面状態の影響を実験的に調査している。表面窒素濃度は未分解NH<sub>3</sub>分圧ではなく(1-1)式で示される窒素ポテンシャルによって定まることを実験的に示して、アンモニアの分解反応の平衡定数Kについても触れている。

$$\gamma_N = K \cdot \frac{[P_{NH_3}]}{[P_{H_2}]^{1.5}} \quad (1-1)$$

ここで、 $\gamma_N$  : 窒素ポテンシャル、 $K$  : 平衡定数、 $P_{NH_3}$  : 未分解NH<sub>3</sub>分圧、 $P_{H_2}$  : 水素分圧

更に浸炭窒化処理ではオーステナイト相での炭素と窒素が共存状態にあることから両元素の活量



におよぼす相互作用についても考察している。

E. J. Mittemijer らは浸炭窒化処理技術の一般化を目指した研究を行っている<sup>11)</sup>。彼らは平衡状態図から浸炭窒化の理論を導くことを試みており、倉部の考察<sup>18)</sup>と同様に浸炭窒化処理時の炭素と窒素の活量は相互作用を及ぼすために同時に管理する必要があると結論している。しかし明確な窒素侵入メカニズムの解明には至らず、指針も示されていない。また、窒素ポテンシャルは(1-1)式に相当するとし、(1-1)式中の  $H_2$  分圧に着目して(1-2)式の関係から  $O_2$  センサーを用いることにより、炉内の窒素ポテンシャルを管理できる可能性を示唆している。



彼らの研究は熱力学の理論に重点を置いているために実験事実が少なく、また広く一般化を目指したために純鉄への浸炭窒化処理のみが対象であった。したがって実用性は乏しく、この研究成果を工業技術として適用することは困難であると言える。E. J. Mittemijer らはこの点を考慮し、後の研究にて実験結果を主体にした論文も発表している<sup>12)</sup>。この研究ではメカニズム解明の簡素化を狙って、純鉄の低温ガス軟窒化を対象とし、浸炭は考慮しなかった。しかし、軟窒化も鋼の合金成分が関わる局所的な平衡状態で進行するために様々な鋼への一般化は困難であると結論している。

M. -J. Hu らは低温でのガス軟窒化において 38CrMoAl 鋼の鋼中窒素濃度と窒化雰囲気との関係を実験的に導き、鋼中窒素濃度分布を管理するためのプログラムを開発した<sup>16)</sup>。これを用いることにより、炉内の未分解  $NH_3$  分圧、 $H_2$  分圧を制御すれば鋼中窒素濃度分布を管理可能としている。しかし適用範囲は低温でのガス軟窒化のみであり、高温での浸炭窒化処理にこのまま用いることはできない。

最近では成田らが低炭素 Cr 鋼の浸炭窒化処理を対象とした研究を行っており、実験によって未分解  $NH_3$  分圧と鋼中 Cr 濃度、窒素ポテンシャルの関係を導いている<sup>17)</sup>。局所的な平衡状態が影響

し、同一の未分解  $\text{NH}_3$  分圧であっても高 Cr であるほど窒素ポテンシャルが高くなるという結果が得られており、より工業的で実用性の高い研究成果であると言える。しかし残念ながら、窒素の拡散に影響を及ぼす炭素の活量については考慮されておらず、また、窒化された機械部品として最も重要な鋼中窒素濃度についての検討はなされていなかった。したがってこの研究成果だけでは、浸炭窒化処理の雰囲気制御は難しい。

上述の様に低温での軟窒化処理、高温での低炭素鋼への浸炭窒化処理に対する研究は少ないながらも実施されているが、実際の生産量が多い過共析鋼 ( $C > 0.8\text{mass}\%$ ) の高温の 2 相域 (オーステナイト ( $\gamma$ ) + 炭化物 ( $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}$ ) の 2 相) での浸炭窒化処理に関する研究例は非常に少ない。

### 1. 2. 3 浸炭窒化処理技術の課題

機械部品の使用環境が現在より苛酷化されていく将来において、鋼の疲労強度を向上させる<sup>22)</sup> 浸炭窒化処理は軸受用鋼のみならず、様々な用途で多く実施されていくことが予想される。過共析鋼の高温 2 相域での浸炭窒化処理は、素材が多くの炭素を含有しているために処理時間を短くでき、環境負荷低減やコスト削減のために特に注目されるであろう。しかし上述したように工業的に実用性のある浸炭窒化処理についての研究成果が少ないため、生産現場の現状は実績や熱処理技術者の経験や勘に頼り、熱処理炉ごとに  $\text{NH}_3$  添加ガスの添加量、炭素の活量を決定している。このままの状況では熱処理技術者の不足や生産拠点の広範化に伴って、浸炭窒化処理品の安定な品質確保が困難になると考えられる。したがって生産現場は、一般化された浸炭窒化処理条件の決定方法を強く求めており、そのための研究成果には様々な浸炭窒化処理条件で鋼中の窒素濃度分布を的確に予測できること、未分解  $\text{NH}_3$  分圧の場所ムラを考慮できることが必要である。



### 1. 3 本研究の目的と論文構成

本研究の目的は、過共析鋼の高温 2 相域での浸炭窒化処理技術を熱処理現場へ直接的に適用可能な形で提供することである。浸炭処理は古くから様々な視点で多くの研究が為され<sup>23)~25)</sup>、実生産現場への展開も十分に考慮されて来たが、浸炭窒化処理については実用化を目的とした研究が少ない<sup>18)・26)</sup>。そこで本研究では、過共析鋼の 2 相域での浸炭窒化処理において、様々な処理条件で合致する鋼中窒素濃度分布の予測式を構築すること、および、炉内に発生する未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の場所ムラを考慮して雰囲気管理により適切な雰囲気採取位置を提案することを目的とし、直接生産現場に展開可能な研究成果にする。

本論文は内容別に以下に示す 3STEP に分けて構成した。

第 1STEP(第 2 章) 窒素侵入挙動の解明

第 2STEP(第 3 章) 窒素濃度分布の予測式構築

第 3STEP(第 4 章) 未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の場所ムラに関する検討

以下に各 STEP の詳細を述べる。

第 1STEP は過共析鋼の高温 2 相域での浸炭窒化処理の窒素侵入の挙動を明らかにすることを目的としている。本研究では窒素侵入の挙動について以下の 3 つを実施した。

①窒素の入り易さが  $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$  に比例する<sup>18)・21)</sup>という理論の検証

②鋼の表面窒素濃度は平衡濃度に至るまで、ある程度の時間を要するとした仮定の検証

③炭素の活量は窒素の拡散挙動に影響をおよぼすとした仮定の検証

①では、倉部らの低炭素鋼への浸炭窒化の研究<sup>18)</sup>や、Mittermijerらの純鉄への窒化の研究<sup>11)</sup>から得た窒素の入り易さが $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$ に比例するという結論について、過共析鋼の高温2相域( $\gamma$ -Fe+(Cr,Fe)<sub>3</sub>C)での浸炭窒化にて成立するかを確認する。試験片の単位面積当りから侵入した窒素の重量(窒素侵入量)におよぼす、未分解NH<sub>3</sub>分圧、H<sub>2</sub>分圧、製品表面積、ベースガス流量の影響を実験的に調査して検証した。第2章4節1項で述べる。

②の仮定は、浸炭窒化处理時間と最表面の鋼の窒素濃度との関係を調査することによって検証した。炭素の場合、最表面の鋼の炭素濃度は処理開始と同時に平衡濃度に到達するのではなく、炭素侵入は気相-固相の物質移動式にしたがって進行すると言われている<sup>27)</sup>。そこで窒素も同様に気相-固相の物質移動式((1-3)式参照)にしたがって侵入すると考えた。この概念図を Fig.1-4 に示す。第2章4節2項で述べる。

$$q_N = \beta_N (N_G - N_S) \quad (1-3)$$

$q_N$  : 窒素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s)、 $\beta_N$  : 窒素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s)、

$N_G$  : 窒素ポテンシャル(重量比率)、

$N_S$  : 被処理材の最表面の窒素濃度(重量比率)

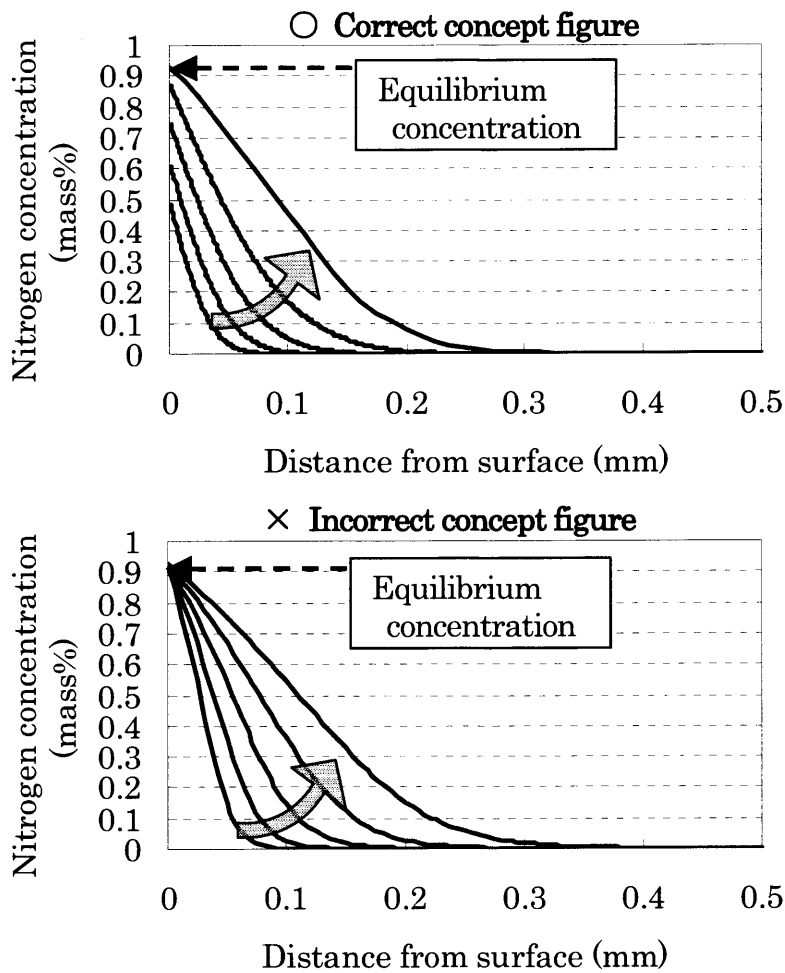


Fig. 1-4 Concept figure of nitrogen penetration mechanism.

ただし物質移動式((1-3)式)は便宜的な考え方である。すなわち、 $q_N$ は単位時間、単位面積当りの物質移動の質量であるが、表面には元来厚みがなく質量が考えられない。したがって表面の平衡濃度および実際の濃度は定義できない。濃度は無次元であるから、(1-3)式の左右の次元を揃えるために移行係数の次元は侵入、あるいは散逸の速度 $q_N$ と同じ次元としている。

③の仮定は、炭素の活量 $a_C$ を変更して浸炭窒化処理を行い、炭素の活量 $a_C$ と窒素侵入量、表面窒素濃度の関係を実験的に調査して検証した。炭素と窒素はともに Fe 格子中の八面体位置に侵入するため<sup>28)</sup>、炭素の拡散は窒素の拡散挙動に影響を及ぼす<sup>18)</sup>ものと考えられる。その概念図を Fig.1-5 に示す。第 2 章 4 節 3 項で述べる。

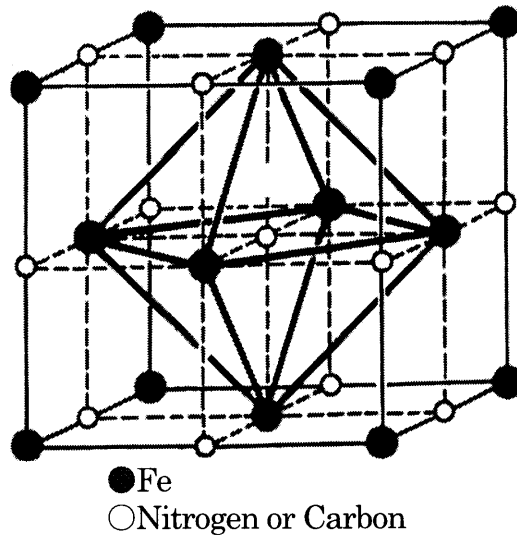


Fig. 1-5 Schematic drawing of octahedral site for nitrogen & carbon.

なお、過共析鋼の高温 2 相域での浸炭窒化処理では母地の初期炭素濃度は固溶限濃度に等しいため、窒化による炭素の固溶限濃度の変化が生じない場合には、雰囲気中の炭素の活量  $a_C$  が 1 未満になれば表層の炭素濃度が初期濃度よりも低下(脱炭)するはずである。炭素の活量  $a_C$  を 0.9 とした場合の概念図を Fig.1-6 に示す。

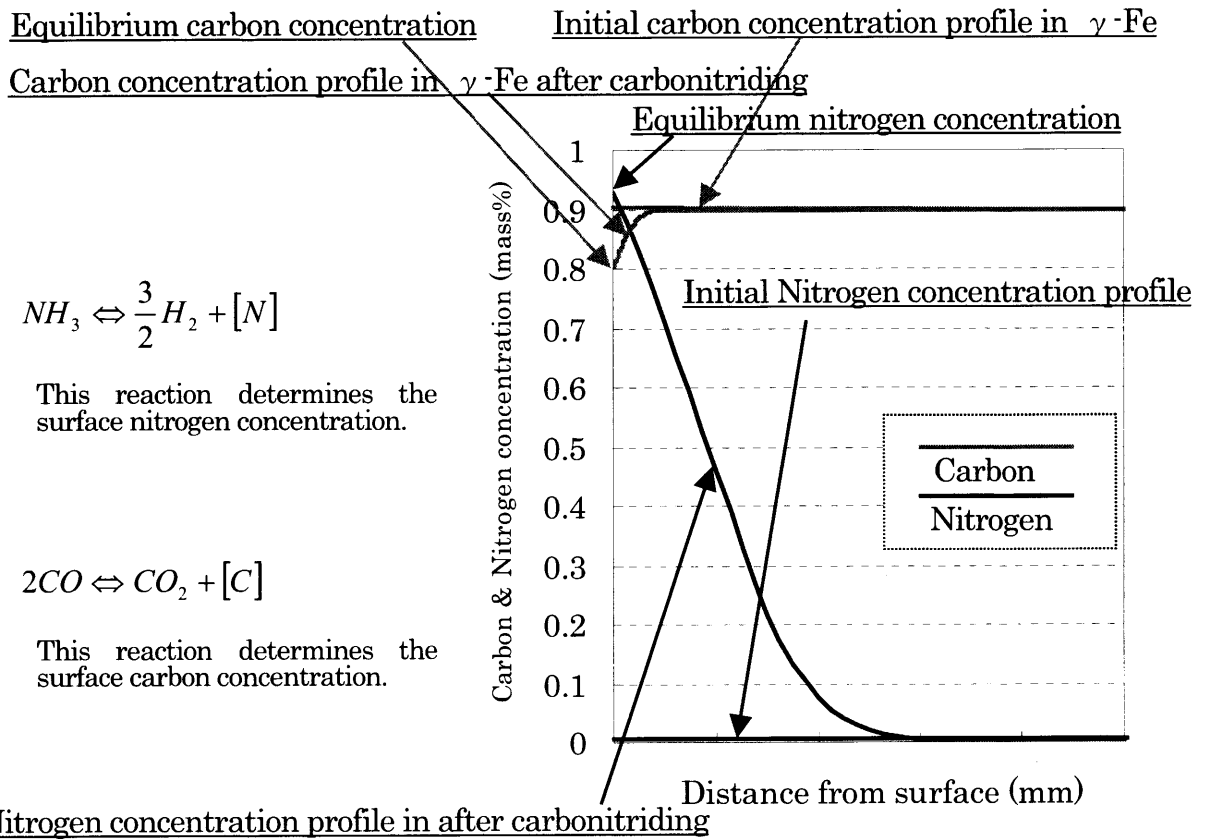


Fig. 1-6 Concept figure of the carbon & nitrogen concentration profiles after carbonitriding.

第 2STEP は鋼中の窒素濃度分布の予測式を構築することを目的としている。従来の浸炭窒化処理品の品質検査には、以下のような方法が採用されている。

- ・ X線回折法による残留 $\gamma$ 量測定:窒化されると鋼のMs点が低下するため残留 $\gamma$ 量が増加する。  
浸炭窒化処理されていない製品よりも残留 $\gamma$ 量が多くなっていることを確認し、窒化処理されていることを保証する。
- ・ X線回折法による熱処理残留応力測定:窒化されると鋼のMs点が低下するため、窒化されない内部よりも後にマルテンサイト変態が生じる。そのため熱処理残留応力は圧縮応力となる。  
圧縮応力であることを確認し、窒化処理されていることを保証する。
- ・ 高温焼戻後の断面硬度分布測定:熱処理後の製品を例えば500°C×1h保持すると、窒化されている領域は窒化されない内部よりも断面硬度が相対的に高くなる。断面硬度が高いことを確認し、窒化処理されていることを保証する。

これらの製品品質検査方法では定性的に窒化処理が実施されていることを保証できるものの、浸炭窒化処理にとって最も重要な窒素濃度を定量的に保証することはできない。また、これら検査項目の値は素材の成分ばらつきや焼入冷却時の冷却速度ムラ、焼戻時の温度ばらつきの影響を受けるため、出荷の可否の閾値が曖昧である。最も直接的で信頼性が高い方法は浸炭窒化処理後の抜き取り検査で、EPMA分析によって鋼中の窒素濃度を確認することであると考えられるが、工数が膨大になるために実用的ではない。

浸炭窒化処理中の雰囲気組成の測定結果から鋼中の窒素濃度分布を精度良く予測可能な方法があれば、従来の製品品質検査方法の問題点が解消され、検査方法を簡略化することによる工数の削減が望める。また、窒素濃度を間接的には定量的に保証することも可能になる。そこで第 2STEP で

は実験結果から明らかにした窒素侵入の挙動を基にして、浸炭窒化処理中の雰囲気組成から鋼中の窒素濃度分布を高い精度で予測するための式を構築する。

第3章2節で窒素濃度分布の予測式の構築を行う。第3章3節で浸炭窒化処理後の鋼中窒素濃度分布の実測値と予測値を比較し、予測式の適用可能範囲を検証する。

第3STEPは第2STEPの窒素濃度分布の予測式を熱処理現場で有効に活用するため、実際の熱処理炉で生じ得る未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の場所ムラの発生を考慮可能にすることを目的とする。浸炭窒化処理雰囲気が鋼を窒化するのに十分な雰囲気を確保するためには、炉内の未分解 $\text{NH}_3$ 分圧を平衡分圧より遥かに高い値にする必要がある(第2章参照)。したがって浸炭窒化処理は、 $\text{NH}_3$ を連続的に炉内に添加して非平衡な $\text{NH}_3$ 分圧を定常状態に保つことによって成立している<sup>18)</sup>と考えられる。

この場合、 $\text{NH}_3$ 導入口からの距離の違いによって炉内の未分解 $\text{NH}_3$ 分圧にムラが生じるため、浸炭窒化処理の雰囲気管理を実施しても、鋼中の窒素濃度分布が予測通りにならない場合が想定される。この概念図をFig.1-7に示す。これは炉内体積が大きい実際の熱処理炉で十分に起こり得るため、本研究成果を生産現場に展開するために考慮しておくべき問題である。そこで本研究では雰囲気採取位置を変更して炉内の未分解 $\text{NH}_3$ 分圧を実測し、場所ムラの有無を確認した。また、 $\text{NH}_3$ の分解反応速度を考慮した流体解析によって炉内の未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の分布状態を計算し、雰囲気管理に適した雰囲気採取位置の提案と、炉内ファン回転数が及ぼす雰囲気均一化への影響について検討する。

第4章2節で未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の場所ムラ調査を実施し、第4章3節で流体解析による未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の分布状態を計算した。

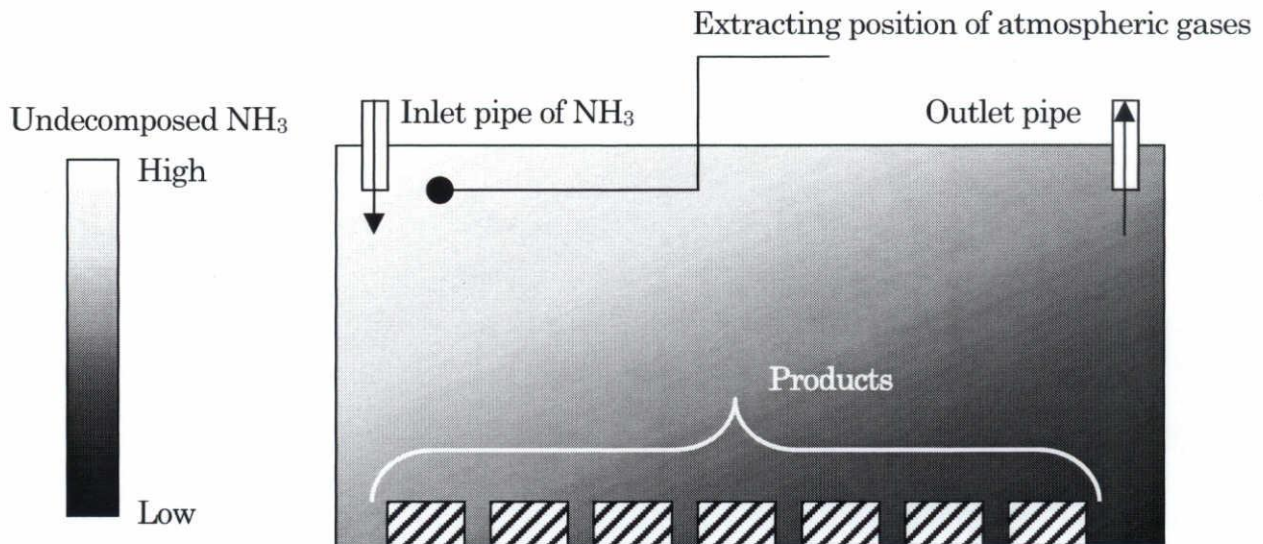


Fig. 1-7 Concept figure of undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution.

なお、本研究の供試試験片には軸受用鋼として最も一般的に使用されている高炭素クロム軸受鋼 2 種(以下、SUJ2)を用いた。高炭素クロム軸受鋼は 1~5 種(Table1-1 の JIS 規格参照)であるが、1 種は焼入性が劣るために適用可能寸法が小さいこと、3 種は鋼中の  $\text{MnS}$ (非金属介在物の一種)が多いこと、4、5 種は  $\text{Mo}$  を含有するため比較的高価になることがデメリットとして挙げられ、2 種は其中最もバランスの優れた鋼と言える。したがって今後、SUJ2 材への浸炭窒化処理の適用は更に多くなっていくものと考えられる。またアメリカの SAE 規格の SAE52100、ドイツの DIN 規格の 100Cr6 は JIS 規格の SUJ2 とほぼ同じ合金成分を持つため、SUJ2 で研究することにより海外の生産技術にも直接展開することが可能である。なお、鋼中窒素濃度に大きく影響を及ぼす合金元素は化合物を形成する  $\text{Cr}^{17)}$ であるため、Cr 量による影響に留意すれば、本研究成果は過共析鋼の 2 相域での浸炭窒化処理に一般的に適用可能なものと考えられる。

Table 1-1 Chemical compositions of JIS-SUJ (mass%).

Number	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
SUJ1	0.95~ 1.10	0.15~ 0.35	below 0.50	below 0.025	below 0.025	0.90~ 1.20	—
SUJ2	0.95~ 1.10	0.15~ 0.35	below 0.50	below 0.025	below 0.025	1.30~ 1.60	—
SUJ3	0.95~ 1.10	0.40~ 0.70	0.90~ 1.15	below 0.025	below 0.025	0.90~ 1.20	—
SUJ4	0.95~ 1.10	0.15~ 0.35	below 0.50	below 0.025	below 0.025	1.30~ 1.60	0.10~ 0.25
SUJ5	0.95~ 1.10	0.40~ 0.70	0.90~ 1.15	below 0.025	below 0.025	0.90~ 1.20	0.10~ 0.25



#### 1. 4 文献

- 1) H. Tanaka, K. Maeda and N. Tsushima, Improvement of Rolling Bearing Life over 30 Years, Proceedings of JICAST'98/CPST'98, (1998), p.20
- 2) 原田久, 転がり軸受鋼における白色組織形成の過程と機構に関する研究, (2005), p.34
- 3) R. Fougères, G. Lormand, A. Vincent, D. Nelias, G. Dudragne, D. Girodin, G. Baudry, and P. Daguier, A New Physically Based Model for Predicting the Fatigue Life Distribution of Rolling Bearings, BEARING STEEL TECHNOLOGY, (2002), p.197
- 4) Dwyer-Joyce, R. S., Hamer, J. C., Sayles, R. S. and Ioannides, E., Surface Damage Effects Caused by Debris in Rolling Bearing Lubricants with a Particular Emphasis on Friable Debris Materials, Rolling element bearings - towards the 21st Century, Mechanical Engineering Publications for the I. Mech. E, (1990), p.17
- 5) 村上保夫, ごみ入り潤滑環境下での長寿命・TF化技術, 機械設計, 39巻, 13号, 1995, p.33
- 6) 倉部兵次郎, 荒木透, 1%Cr 鋼の浸炭および浸炭窒化層の昇温ころがり疲れ特性, 鉄と鋼, 53巻, 11号, (1967), p.151
- 7) K. Maeda, H. Nakashima and N. Tsushima, Surface Modification Treatments to Enhance Rolling Contact Fatigue Life under Severe Using Conditions, Proceedings of the International Tribology Conference Yokohama 1995, (1995), p.1387
- 8) 前田喜久男, 長寿命軸受鋼の開発と長寿命化の実際, 機械設計, 39巻, 9号, (1995), p.48
- 9) 後藤将夫, 高容量円すいころ軸受(KE II 円すいころ軸受)の開発, Koyo Engineering Journal, No.165, (2004), p.35
- 10) C. Ohki, Improving Contact Fatigue Life of Bearing Steels through Grain Refinement,

SAE TECHNICAL PAPER SERIES, (2004), 2004-01-0634

11)E. J. Mittemeijer and J. T. Slycke, Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon Imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres, Surface Engineering, vol.12, No.2, (1996), p.152

12)E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers, Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding, Surface Engineering, vol.13, No.6, (1997), p.483

13)新美格, 恒川好樹, 日比野義博, 星野薫, ガス浸炭窒化処理における鋼中窒素量の変化と表面層に現出する黒色部, 熱処理, 24 巻, 1 号, (1984), p.14

14)恒川好樹, 新美格, 星野薫, ガス浸炭窒化処理におけるボイドの発生と窒素の拡散挙動, 熱処理, 25 巻, 5 号, (1985), p.242

15)奥宮正洋, 恒川好樹, 新美格, 倉田一美, 室賀啓, ガス浸炭窒化雰囲気中の  $\text{NH}_3$  段階的増加が低炭素鋼の窒素量に及ぼす影響, 日本金属学会誌, 57 巻, 4 号, (1993), p.449

16)M. -J. Hu, J. -S. Pan, Y. -J. Li., and D. Ruan, Mathematical Modelling and Computer Simulation of Nitriding, Material Science and Technology, vol.16, (2000), p.547

17)成田匠吾, 横瀬敬二, 浸炭窒化した各種肌焼入鋼の表面窒素濃度に及ぼす窒化ポテンシャルの影響, 日本熱処理技術協会第 61 回講演大会予稿集, (2005), p. 5

18)倉部兵次郎, 浸炭窒化処理におけるアンモニアガスの挙動, 鉄と鋼, 59 巻, 9 号, (1973), p.1251

19)D. P. Koistinen, Heat treated Steel Article, U.S. Patent 3.117.041, (1964)

20)大木力, 前田喜久男, モデル圧痕形状による軸受材質の評価, トライボロジー会議予稿集 東京 2000-5, (2000), p.169

- 21)市井一男, 窒化处理の基礎と窒化系処理, 熱処理, 45 卷, 5 号, (2005), p.268
- 22)C.France, H. Kiocker, J. Le Coze and A. Fraczkiewicz, Nitrogen Strengthening of a Martensitic Steel Relation between Microstructure and Mechanical Behaviour, Acta materialia, 45, (1997), p.2789
- 23)F. Neumann and U.Wyss, Thermodynamische Grundlagen zum indirekten Messen des C-Pegels, HTM. vol.49, No.4, (1994), p.18
- 24)内藤武志, 浸炭焼入の実際 第2版, 日刊工業新聞社, (1999), p.1
- 25)原泰三, 熱処理炉の設計と実際 改訂第2版, 新日本鑄鍛造出版会, (2005), p.154
- 26)I. Zszek Maldzinski, ANALIZA PRZYCZYŃ NIEJEDNORODNOŚCI SKŁADU CHEMICZNEGO ATMOSFER AZOTUJĄCYCH W RETORCIE PIECA ORAZ JEJ WPLYW NA KINETYKĘ WZROSTU WARSTWY AZITOWANEJ, INŻYNIERIA POWIERZCHNI, 2, (2001), p.9
- 27)R.Collin, S.Gunnarson, and D.Thulin, Influence of Reaction Rate on Gas Carburizing of Steel in a CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> Atmosphere, Journal of The Iron and Steel Institute, (1972), p.777
- 28)西山善次, マルテンサイト変態 基礎編, 丸善, (1971), p.119

## 第2章 浸炭窒化処理時の窒素侵入挙動の解明

### 2.1 緒言

本章ではバッチ型熱処理炉を用いた実験により、浸炭窒化処理時の窒素侵入挙動の解明を試みた。

第1章3節で述べた通り、過共析鋼の2相域における浸炭窒化処理時の窒素侵入挙動について、以下の3つを実施した。

①窒素の入り易さが $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$ に比例する<sup>1,2)</sup>という理論の検証

②鋼の表面窒素濃度は平衡濃度に至るまで、ある程度の時間を要するとした仮定の検証

③炭素の活量は窒素の拡散挙動に影響をおよぼす<sup>2)</sup>とした仮定の検証

本章4節1項にて①の検証、4節2項にて②の検証、4節3項にて③の検証について述べる。これら3つが明らかになっても浸炭窒化処理時の窒素侵入メカニズムの全てが解明される訳ではないが、これらの結果から、本研究の目的の一つである鋼中の窒素濃度分布の予測式を構築することが可能になると考えられる。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 実験炉と雰囲気測定装置

本章の実験に用いたバッチ型熱処理炉の概略図を Fig.2-1 に示した。炉の構造は加熱室 2 室(容積 120 l)、 $N_2$  衝風冷却室 1 室、焼入油槽 1 槽より成り立っている。本実験の試験片は全て浸炭窒化処理後に焼入を施し、冷却中に炭素、窒素の拡散が生じないように配慮している。浸炭窒化処理時の雰囲気管理は、非分散型赤外吸収法の赤外線分析計により  $CO$ 、 $CO_2$  分圧、熱伝導度法により  $H_2$  分圧、ガスクロマトグラフィー(ベースガスは  $He$  とした)により  $NH_3$  分圧を測定して実施した。

Fig.2-2 にガスクロマトグラフィーの外観図を示した。

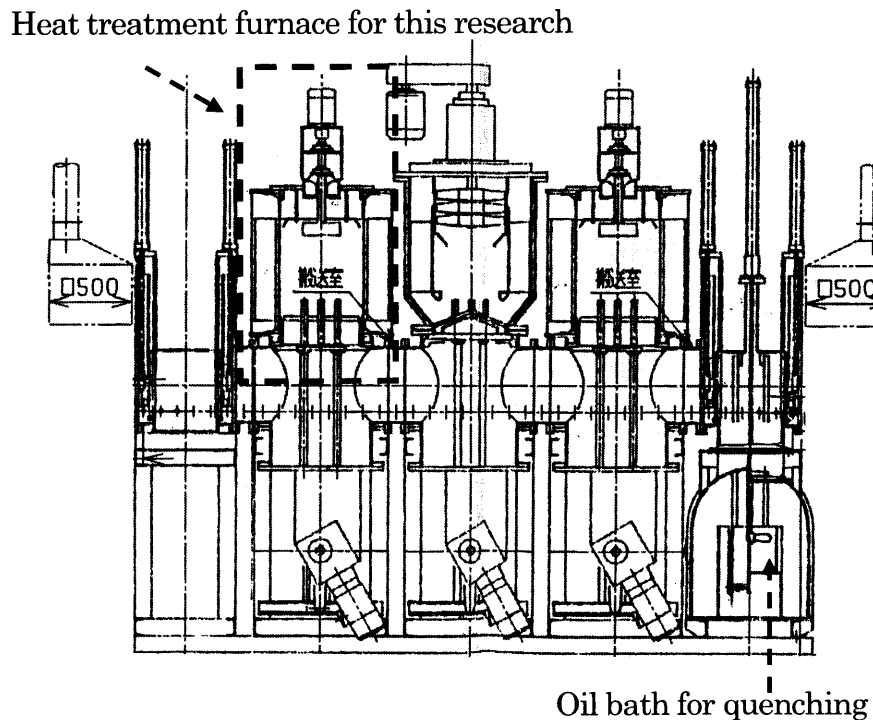


Fig.2-1 Schematic drawing of heat treatment furnace.

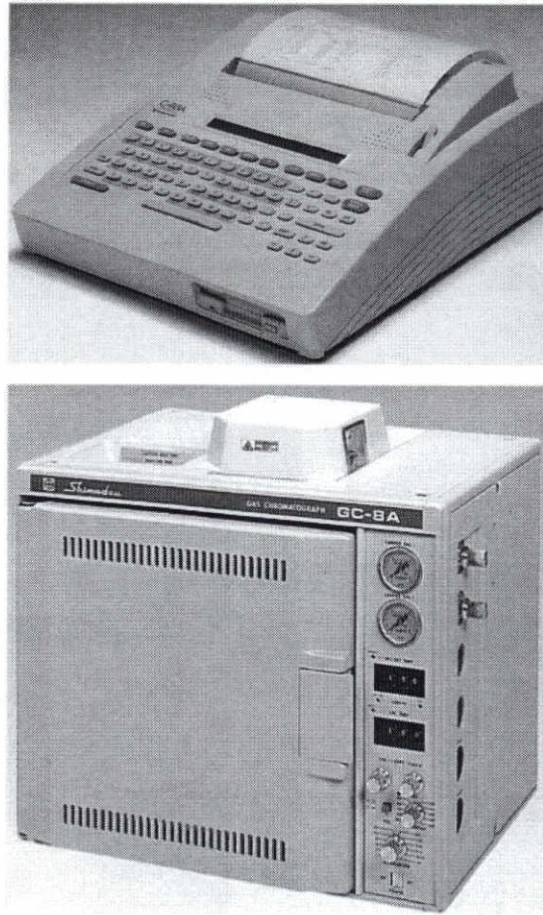


Fig.2-2 Appearance of Gas Chromatography.

### 2. 2. 2 供試材と試験片内部の窒素濃度測定方法

供試材には全て同一ロットの高炭素クロム軸受鋼 SUJ2 を用いた。Table 2-1 に供試鋼の化学成分を示す。試験片形状は $\phi 38 \times \phi 30 \times t10$  のリング形状とした。本研究に用いた試験片は全てこの化学成分、試験片形状とし、実験結果のばらつきを可能な限り低減している。

Table 2-1 Chemical compositions of JIS-SUJ2 used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	O (ppm)
0.99	0.26	0.44	0.012	0.006	0.08	1.46	0.03	0.15	9

試験片内部の窒素濃度測定は、EPMAの線分析(スポット径 $2\mu\text{m}$ 、測定間隔 $2\mu\text{m}$ )によって測定した。窒素濃度の定量化は、 $0\text{mass\%N}$ 、 $0.34\text{mass\%N}$ 、 $0.56\text{mass\%N-Fe}$ の基準試料から検量線を作成し、換算した。

試験片は3段バスケットの各段の中央に1個ずつ配置することを基本とし、窒素濃度の測定対象は2段目のバスケット中央に配置した試験片とした。測定は浸炭窒化処理後(焼入後)の試験片を半径方向に切断し、その切断面の外径側厚さ方向( $t=10$ )の中央から内径側に向かって窒素濃度が事実上0となる深さまで測定した(Fig. 2-4 参照)。

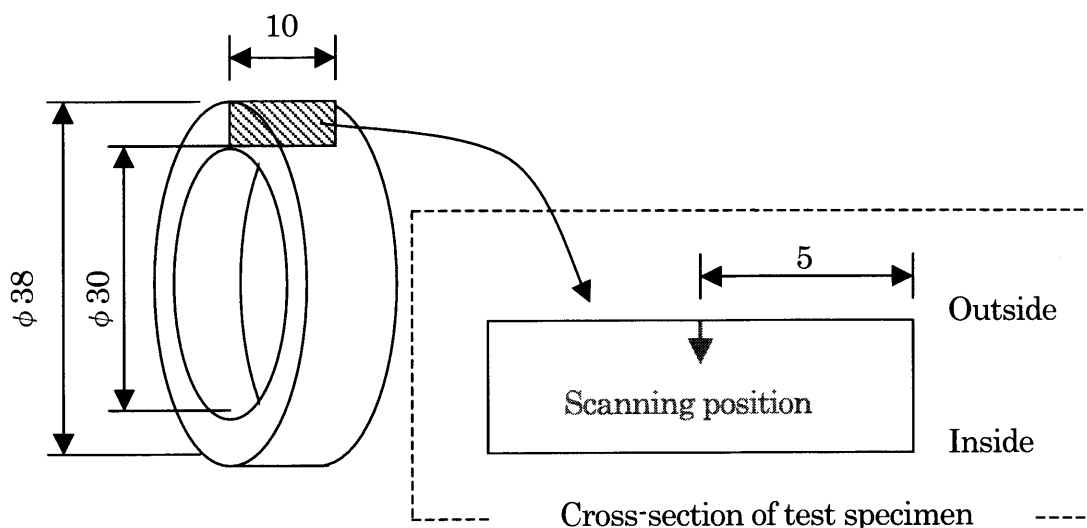


Fig. 2-4 Dimensions of test specimen and scanning position and direction for EPMA line analysis.

本研究では浸炭窒化処理の評価として窒素侵入量という値を用いる。これは単位面積当りから侵入した窒素の重量であり、深さ方向の濃度分布を考慮しなくて良いために結果の整理が容易になる。

Fig. 2-5 に加熱温度を  $850^{\circ}\text{C}$ 、炭素の活量を 0.89、未分解  $\text{NH}_3$  分圧を  $0.0026\text{ atm}$ 、 $\text{H}_2$  分圧を  $0.35\text{ atm}$ 、処理時間を  $9000\text{ s}$  とした場合の窒素濃度分布実測値を例示する。窒素侵入量は Fig2-5 の窒

素濃度分布の面積に相当し、EPMA による分析で得られた窒素濃度分布を窒素濃度が事実上なくなるまで深さ方向に積算して、母材の比重を  $7.85 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$  を乗じて窒素の重量に換算する。すなわちスポット径が  $2 \mu\text{m}$ 、測定間隔が  $2 \mu\text{m}$  だから  $0 \sim 2 \mu\text{m}$  までの窒素濃度が  $1\text{mass}\%$ 、 $2 \sim 4 \mu\text{m}$  までの窒素濃度が  $0.9\text{mass}\%$ 、 $4 \sim 6 \mu\text{m}$  までの窒素濃度が  $0.8\text{mass}\%$ (以下…で続く)と仮定すると、窒素侵入量 ( $\text{g/mm}^2$ ) =  $(1\text{mass}\% + 0.9\text{mass}\% + 0.8\text{mass}\% + \dots) \times 0.002\text{mm} \times 0.00785\text{g/mm}^3$  の様に求められる。

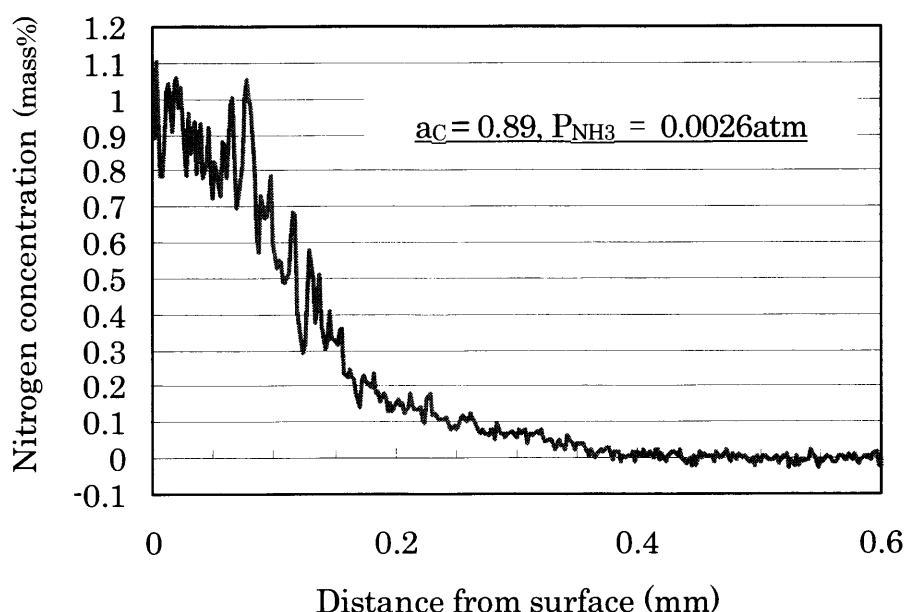


Fig. 2-5 Example of nitrogen concentration distribution.

また、本研究では浸炭窒化処理後の鋼の表面窒素濃度にも着目する。Fig.2-5 に示した様に、浸炭窒化処理を施した SUJ2 の窒素濃度分布には  $(\text{Cr,Fe})_3(\text{C,N})$  や  $\text{CrN}$  等の析出物の影響によるものと考えられる局所的な濃度上昇が多く見られ、正確に母地の窒素濃度を抽出することはできない。したがって表面窒素濃度は析出物内の窒素濃度も含めて捉えることとし、「析出物と母地を含めた、鋼中窒素の平均濃度」とした。具体的には EPMA 分析結果の窒素濃度について、表面から  $8 \mu\text{m}$  深さ ( $2 \mu\text{m}$  間隔の 4 プロット分) まで平均した値を表面窒素濃度として定義する。



### 2. 2. 3 浸炭窒化処理のベースガス

本研究の浸炭窒化処理のベースガスには発生器で生成される吸熱型変成ガス<sup>3)</sup>、または、純ガスからマスフローコントローラーで流量管理した H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO の混合ガスを用いた。発生器で生成される吸熱型変成ガスは組成がおおよそ定まってしまう(H<sub>2</sub>:約 30vol%、N<sub>2</sub>:約 50vol%、CO:約 20vol%)が、混合ガスではそれを自由に変更可能である。Fig.2-6 に発生器の概観図、Fig.2-7 にマスフローコントローラーの外観図を示す。

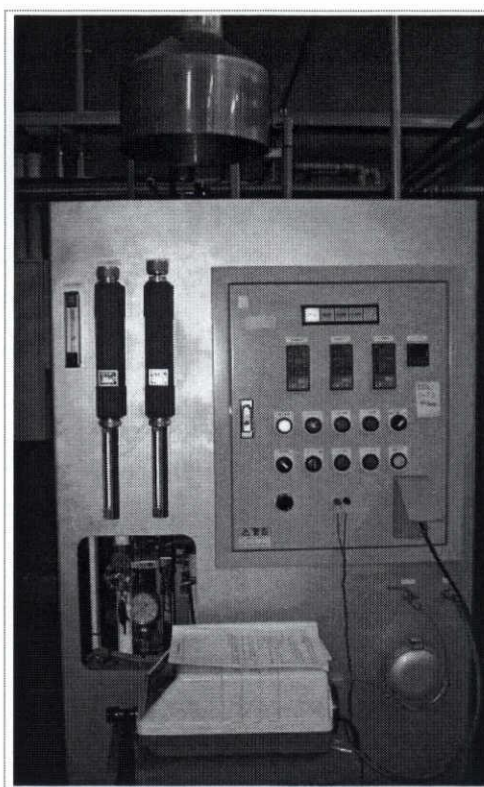


Fig.2-6 Appearance of producer gas plant.

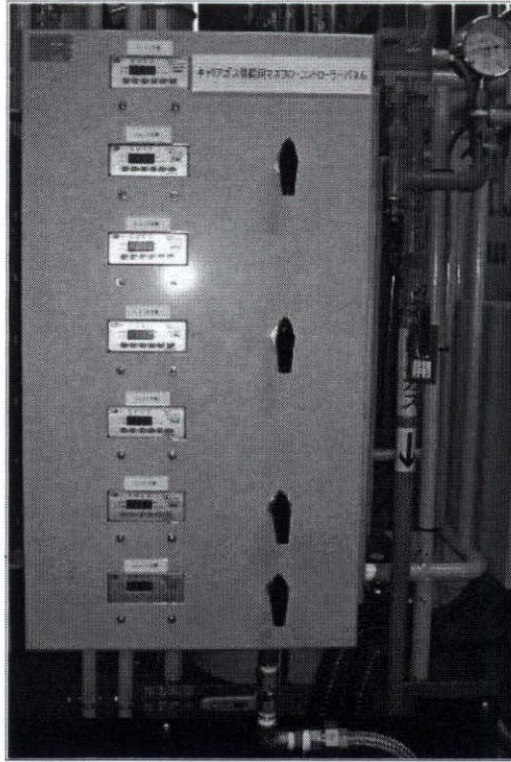


Fig. 2-7 Appearance of mass flow controller.

#### 2. 2. 4 炭素の活量と未分解 NH<sub>3</sub>分圧の管理

本研究での炭素の活量の計算には Boudouard 反応を用いた。その平衡反応式を(2-1)、(2-2)、(2-3)式に示す。



$$a_C = \frac{[P_{CO}]^2}{K_1 \cdot [P_{CO_2}]} \quad (2-1)$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{RT}\right) \quad (2-2)$$

$$\Delta G_T^0 = 172500 - 175.6 \cdot T \quad (2-3)$$

ここで、 $a_C$  : 炭素の活量、 $K_1$  : 平衡定数、 $R$  : ガス定数(8.31441J/(mol・K))、 $T$  : 絶対温度(K)、

$\Delta G_T^0$  : 標準生成自由エネルギー<sup>4),5)</sup>、 $P_{CO}$ 、 $P_{CO_2}$  はそれぞれ CO、CO<sub>2</sub> の分圧(atm)である。

活量の定義上、 $a_c > 1$  となることは有り得ない。しかし(2-1)式で表される様に、計算上は $a_c$ の値として1より大きくなる雰囲気での浸炭窒化処理も実施可能である<sup>9)</sup>。例えばCO分圧を高くし、CO<sub>2</sub>分圧を低く保てば良い。本研究では(2-1)式を(2-1)式の様に定義しなおし、これを実験のパラメータとして使用した。

$$a_c^* = \frac{[P_{CO}]^2}{K_1 \cdot [P_{CO_2}]} \quad (2-1)$$

ここで、 $a_c^* \leq 1$  のとき、 $a_c^* = a_c$  (炭素の活量)、

$a_c^* > 1$  のとき、 $a_c^*$  は(2-1)式で表される変数(炭素の活量に相当する変数)である。

浸炭窒化処理中のCO<sub>2</sub>分圧はCO分圧に比較して遥かに低い値である。そこで浸炭窒化処理中の炭素の活量はCO<sub>2</sub>分圧を制御することによって管理した。CO<sub>2</sub>分圧の制御はCO<sub>2</sub>の純ガス流量の制御や、浸炭窒化処理雰囲気へC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>をエンリッチガス(CO<sub>2</sub>⇒COの改質反応が生じる)として導入することにより達成できる。未分解NH<sub>3</sub>分圧の制御はガスクロマトグラフィーで得られる値が一定となる様に、マスフローコントローラーを介する流量制御によって実施した。

なお、炭化水素系のガスは浸炭処理に影響を与えている<sup>5)</sup>が、本実験中ではエンリッチガスとして導入したC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>を含め、その分解ガスであるCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等の全ての炭化水素系ガスがガスクロマトグラフィーでほとんど検出されなかった(CH<sub>4</sub>は最大で0.0005atm程度)。したがって炭化水素系ガスの影響は本実験中では無視できるものと考えられる。

### 2. 3 実験条件

本研究の浸炭窒化処理加熱温度は 850 °C (オーステナイト( $\gamma$ )+炭化物( $(Cr,Fe)_3C$ )の 2 相域)の一定とした。その理由は、高炭素クロム鋼の浸炭窒化処理温度は世界的に観ても 850°C 近傍で一般的に実施されており<sup>3)</sup>、840~855°C 程度の範囲にあるためである。炉内圧力は炉の構造の制約より 1.03atm で全て一定としており、これはバッチ型熱処理炉の一般的な炉内圧力である(排ガスの弁が 1.03atm で開く構造である。厚さ 20  $\mu$ m の純鉄を 850°C 下の CH<sub>4</sub> で浸炭し、その結果から得た CH<sub>4</sub> による平衡定数(0.026)は文献値<sup>3)</sup>とほぼ合致した。そのため、炉内圧力は実際にはほぼ 1.03atm であると考えられる)。浸炭窒化処理時のヒートパターンを Fig.2-7 に示した。炉内には雰囲気攪拌のための炉内ファンが設置されており(ファン外径  $\phi$  280、プレートファン形状)、その回転数は 1680rpm の一定とした。

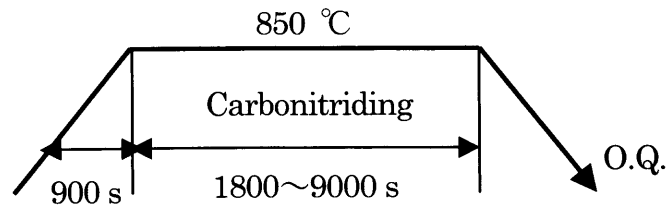


Fig. 2-7 Heat pattern

本章の実験では加熱温度、炉内圧力以外は変更している。実験条件の一覧を Table2-2~2-7 に示す。Table2-2~2-7 に記載したガス組成の値は全て実験時に実測した平均値である。

Table2-2 は窒素侵入量、表面窒素濃度に及ぼす未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の影響を調査するための実験条件であり、炭素の活量に相当する変数  $a_C^*$  を 1.03 の一定とし、浸炭窒化処理時間、ベースガス流量、試験片表面積も一定として、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧のみを変化させた。Table2-3 は窒素侵入量に及ぼすベースガス組成の影響を調査するための実験条件であり、ベースガス流量、試験片表面積を一定としてベースガス成分である CO, H<sub>2</sub>, および、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧を変化させた。この時のベースガスは流量管理した H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO 純ガスの混合ガスとした。CO 分圧は 0.1、0.2、0.4atm の 3 水準を狙

いと、 $H_2$ 分圧は0.15, 0.3, 0.6atmの3水準を狙いとしてそれぞれを組み合わせたベースガス組成としている。ベースガスの全流量を11.5 l/minに保てる様に残りは不活性ガスである $N_2$ で補っている。 $CO_2$ 分圧はそれぞれの $CO$ 分圧に対し $a_c=0.98$ の一定に保てるように管理した。Table2-4は窒素侵入量に及ぼすベースガス流量と試験片表面積の影響を調査するための実験条件であり、炭素の活量に相当する変数 $a_c^*$ を1.03の一定とし、浸炭窒化処理時間を一定として、ベースガス流量、試験片表面積を変化させた。試験片表面積は焼鈍後のSUJ2材に旋削加工を施したリング状試験片を用い、ダミー材としてバスケット内に設置することにより増加させている。窒素濃度分布の測定対象となる試験片(3段バスケットの2段目中央に配置)に雰囲気の流れが十分に到達する様に、ダミー材の設置位置には十分な配慮を施した。Table2-5は窒素侵入量、表面窒素濃度の時間的变化を調査するための実験条件であり、炭素の活量に相当する変数 $a_c^*$ 、未分解 $NH_3$ 分圧を一定に保った上で、浸炭窒化処理時間を変化させた。Table2-6は窒素侵入量と表面窒素濃度に及ぼす炭素の活量の影響を調査するための実験条件であり、浸炭窒化処理時間、ベースガス流量、試験片表面積を一定として、炭素の活量に相当する変数 $a_c^*$ 、および、未分解 $NH_3$ 分圧を変化させた。

Table2-2 Experimental conditions for investigation of the influence of undecomposed  $NH_3$ .

Exp. Number	Partial pressure (atm) <sup>1)</sup>				$a_c^*$	Duration (s)	Flow rate of base gas (l/min) <sup>1)</sup>	Surface area of test pieces (mm <sup>2</sup> )
	Undecomposed $NH_3$	$H_2$	$CO$	$CO_2$				
1-1)	0.0004	0.408	0.244	0.0032	1.03	9000	11.5	9000
1-2)	0.0008	0.351	0.226	0.0035	1.04			
1-3)	0.0013	0.331	0.232	0.0036	1.04			
1-4)	0.0020	0.335	0.229	0.0036	1.02			
1-5)	0.0029	0.357	0.217	0.0031	1.05			
1-6)	0.0034	0.374	0.212	0.0031	1.03			
1-7)	0.0004	0.317	0.243	0.0041	1.02			
1-8)	0.0006	0.324	0.238	0.0039	1.03			
1-9)	0.0011	0.333	0.233	0.0037	1.04			
1-10)	0.0014	0.351	0.221	0.0034	1.03			
1-11)	0.0026	0.375	0.208	0.0030	1.03			
1-12)	0.0007	0.331	0.245	0.0041	1.03			
1-13)	0.0015	0.354	0.228	0.0034	1.03			
1-14)	0.0027	0.381	0.210	0.0031	1.03			
1-15)	0.0022	0.376	0.219	0.0033	1.03			
1-16)	0.0028	0.381	0.214	0.0032	1.02			

1) measured values at 25 °C and 1 atm

Table2-3 Experimental conditions for investigation of the influence of base gas components.

Exp. Number	Partial pressure (atm) <sup>1)</sup>				ac*	Duration (s)	Flow rate of base gas (l/min) <sup>1)</sup>	Surface area of test pieces (mm <sup>2</sup> )
	Undecomposed NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>				
2-1)	0.0012	0.625	0.100	0.0007	0.97	9000	11.5	9000
2-2)	0.0010	0.620	0.188	0.0025	0.98			
2-3)	0.0021	0.623	0.181	0.0024	0.97			
2-4)	0.0011	0.600	0.383	0.0105	0.98			
2-5)	0.0020	0.597	0.377	0.0103	0.98			
2-6)	0.0010	0.162	0.101	0.0007	0.98			
2-7)	0.0019	0.178	0.098	0.0007	0.97			
2-8)	0.0010	0.142	0.188	0.0025	0.98			
2-9)	0.0021	0.160	0.183	0.0024	0.98			
2-10)	0.0011	0.161	0.376	0.0100	0.98			
2-11)	0.0022	0.143	0.370	0.0098	0.98			
2-12)	0.0010	0.332	0.188	0.0026	0.98			
2-13)	0.0021	0.350	0.180	0.0023	0.98			
2-14)	0.0011	0.337	0.103	0.0008	0.97			
2-15)	0.0020	0.357	0.097	0.0007	0.97			
2-16)	0.0011	0.313	0.380	0.0103	0.98			
2-17)	0.0021	0.324	0.374	0.0100	0.97			
2-18)	0.0020	0.621	0.183	0.0024	0.97			
2-19)	0.0022	0.174	0.100	0.0007	0.97			
2-20)	0.0023	0.153	0.185	0.0025	0.99			
2-21)	0.0021	0.147	0.371	0.0098	0.98			
2-22)	0.0023	0.338	0.183	0.0024	0.98			
2-23)	0.0022	0.350	0.099	0.0007	0.99			
2-24)	0.0019	0.330	0.368	0.0096	0.97			

1) measured values at 25 °C and 1 atm

Table2-4 Experimental conditions for investigation of the influence of flow rate of base gas and surface area of test pieces.

Exp. Number	Partial pressure (atm) <sup>1)</sup>				ac*	Duration (s)	Flow rate of base gas (L/min) <sup>1)</sup>	Surface area of test pieces (mm <sup>2</sup> )
	Undecomposed NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>				
3-1)	0.0011	0.341	0.237	0.0038	1.02	9000	11.5	360000
3-2)	0.0017	0.360	0.227	0.0035	1.03			1080000
3-3)	0.0010	0.345	0.233	0.0037	1.03		8	9000
3-4)	0.0018	0.362	0.222	0.0034	1.01			
3-5)	0.0011	0.323	0.247	0.0040	1.04			
3-6)	0.0029	0.335	0.242	0.0039	1.03			
3-7)	0.0009	0.317	0.250	0.0042	1.03		20	
3-8)	0.0025	0.329	0.240	0.0040	1.02			

1) measured values at 25 °C and 1 atm

Table2-5 Experimental conditions for investigation of the changes of nitrogen penetration content and surface nitrogen concentration via duration time.

Exp. Number	Partial pressure (atm) <sup>1)</sup>				a <sub>c</sub> *	Duration (s)	Flow rate of base gas (l/min) <sup>1)</sup>	Surface area of test pieces (mm <sup>2</sup> )
	Undecomposed NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>				
4-1)	0.0015	0.320	0.249	0.0042	1.03	1800	11.5	9000
4-2)	0.0015	0.320	0.247	0.0042	1.03	4500		
4-3)	0.0007	0.327	0.250	0.0042	1.03	4500		
4-4)	0.0007	0.331	0.245	0.0041	1.03	9000		
4-5)	0.0010	0.335	0.227	0.0041	0.88	4500		
4-6)	0.0010	0.332	0.227	0.0041	0.88	9000		
4-7)	0.0027	0.332	0.243	0.0040	1.03	4500		
4-8)	0.0027	0.381	0.210	0.0031	1.03	9000		

1) measured values at 25 °C and 1 atm

Table2-6 Experimental conditions for investigation of the influence of a<sub>c</sub>\* and undecomposed NH<sub>3</sub>.

Exp. Number	Partial pressure (atm) <sup>1)</sup>				a <sub>c</sub> *	Duration (s)	Flow rate of base gas (l/min) <sup>1)</sup>	Surface area of test pieces (mm <sup>2</sup> )
	Undecomposed NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>				
5-1)	0.0004	0.313	0.240	0.0052	0.78	9000	11.5	9000
5-2)	0.0006	0.320	0.243	0.0053	0.78			
5-3)	0.0007	0.328	0.229	0.0048	0.78			
5-4)	0.0012	0.333	0.230	0.0047	0.77			
5-5)	0.0013	0.353	0.227	0.0046	0.78			
5-6)	0.0016	0.321	0.229	0.0047	0.78			
5-7)	0.0019	0.349	0.222	0.0045	0.78			
5-8)	0.0023	0.375	0.209	0.0039	0.78			
5-9)	0.0029	0.384	0.210	0.0040	0.78			
5-10)	0.0005	0.324	0.232	0.0042	0.88			
5-11)	0.0010	0.332	0.227	0.0041	0.88			
5-12)	0.0015	0.330	0.226	0.0040	0.87			
5-13)	0.0021	0.340	0.222	0.0039	0.88			
5-14)	0.0026	0.353	0.215	0.0037	0.89			
5-15)	0.0007	0.331	0.243	0.0044	0.94			
5-16)	0.0008	0.321	0.239	0.0043	0.93			
5-17)	0.0013	0.335	0.233	0.0040	0.93			
5-18)	0.0016	0.356	0.230	0.0039	0.94			
5-19)	0.0021	0.339	0.229	0.0039	0.93			
5-20)	0.0029	0.352	0.221	0.0037	0.94			
5-21)	0.0029	0.384	0.211	0.0033	0.94			
5-22)	0.0040	0.369	0.209	0.0032	0.95			
5-23)	0.0010	0.332	0.188	0.0026	0.98			
5-24)	0.0021	0.350	0.180	0.0023	0.98			
5-25)	0.0021	0.352	0.231	0.0035	1.08			

1) measured values at 25 °C and 1 atm

## 2. 4 実験結果

### 2. 4. 1 鋼窒素の入り易さは $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$ に比例するという理論の検証

第1章3節で述べた様に、ここでは倉部らの低炭素鋼への浸炭窒化の研究<sup>2)</sup>から得た窒素の入り易さが $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$ に比例するという結論について、過共析鋼の高温2相域( $\gamma\text{-Fe}+(\text{Cr,Fe})_3\text{C}$ )での浸炭窒化にも成立するかを確認する。窒素の入り易さを表す反応式を(2-4)式で仮定する。また、倉部らは(2-4)式中の $a_N^*$ を直接窒素ポテンシャル $\gamma_N$ として定義している<sup>2)</sup>((1-1)式参照)が、窒素ポテンシャルは雰囲気成分と鋼中に拡散する窒素濃度の上限値との積で決定されるべき<sup>5)</sup>である。そのため、ここで(1-1)式を(2-4)式の様定義し直している。

$$a_N^* = \frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \quad (2-4)$$

ここで、 $K_X$ ：平衡定数、 $a_N^*$ ：雰囲気ガスと鋼の平衡における「窒素の活量に相当する変数」

窒素侵入量、表面窒素濃度に及ぼす未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の影響を明らかにするため、Table2-2の実験を実施し、その結果をFig.2-8, 2-9に示した。炭素の活量に相当する変数 $a_C^*$ 、浸炭窒化処理時間が一定でベースガス組成に大きな変化が無い場合、窒素侵入量は未分解 $\text{NH}_3$ 分圧の増加にほぼ比例して増加することが分かった。この傾向は過去に示されている研究結果<sup>3),8)</sup>と同じである。しかし窒素侵入量は未分解 $\text{NH}_3$ 分圧が0.002atm以上でほぼ一定となり、それ以上の増加は認められなかった。この原因は鋼に拡散可能な窒素濃度に固溶限濃度のような上限値(本研究では窒素濃度の飽和値と定義する。Fig.2-9参照。浸炭窒化処理を施したSUJ2の窒素濃度分布には析出物の影響によるものと考えられる局所的な濃度上昇が多く見られ、正確に母地の窒素濃度を抽出することはできない。そのため固溶限濃度とはせず、飽和値という表現にした)があり、未分解 $\text{NH}_3$ 分圧が高い領域では表面窒素濃度が窒素濃度の飽和値に到達するまでの時間に差が生じず、窒素侵入の速度が鋼



中の窒素の拡散で律速されるためであると考えられる。

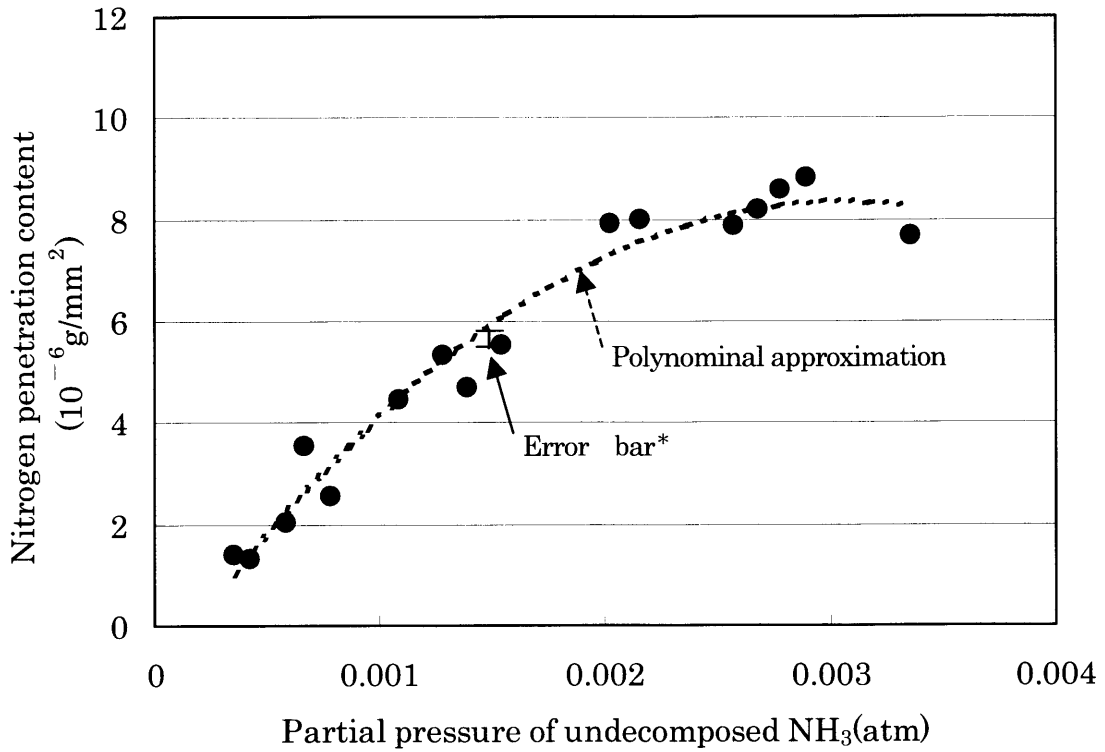


Fig. 2-8 Relationship between  $P_{NH_3}$  and nitrogen penetration content.

\* : Calculated range when  $a_C$  are between 0.98 and 1 ( $P_{NH_3} = 0.0015\text{atm}$ ,  $P_{H_2} = 0.35\text{atm}$ )

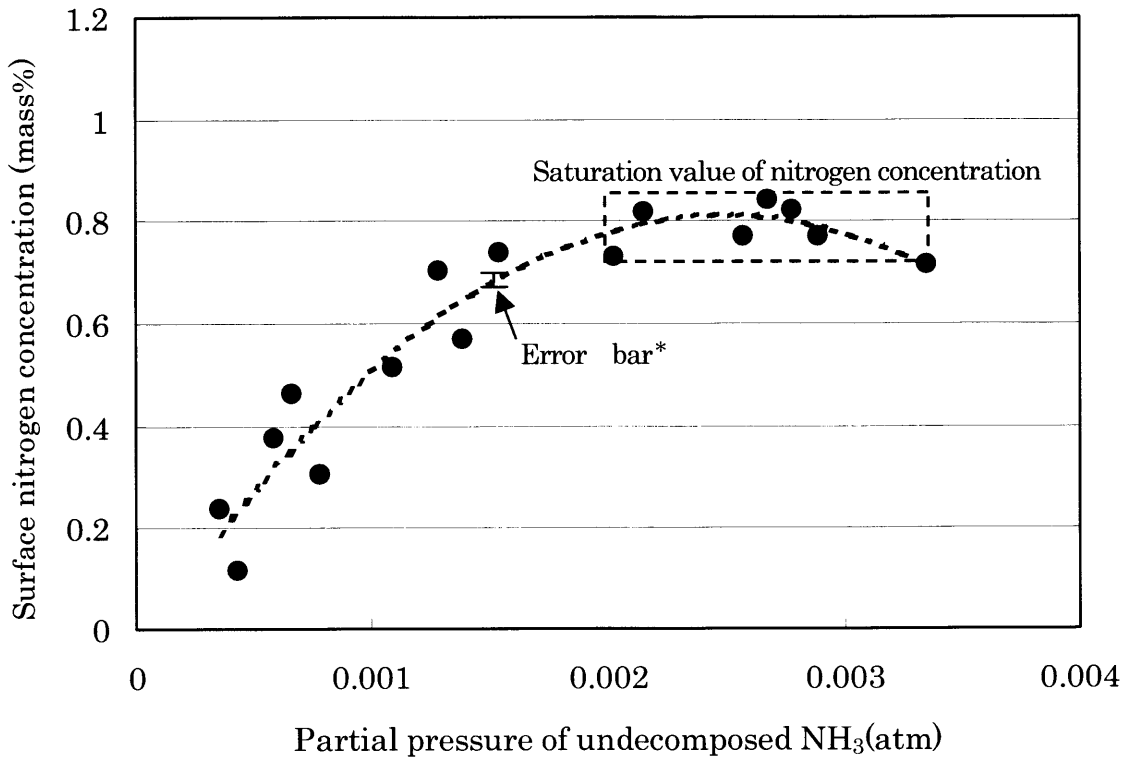


Fig. 2-9 Relationship between  $P_{NH_3}$  and surface nitrogen concentration.

\* : Calculated range when  $a_C$  are between 0.98 and 1 ( $P_{NH_3} = 0.0015\text{atm}$ ,  $P_{H_2} = 0.35\text{atm}$ )

窒素侵入量に及ぼすベースガス組成の影響を明らかにするため、Table2-3の実験を実施し、その結果を Fig.2-10, 2-11 にまとめた。炭素の活量に相当する変数 $a_C^*$ 、および未分解 $NH_3$ 分圧を一定にした場合、窒素侵入量は $H_2$ 分圧の増加に伴って減少することが明らかになった。 $H_2$ 分圧の1.5乗を横軸、窒素侵入量の逆数を縦軸に採って、Table2-3の実験結果を Fig.2-12, 2-13 に整理した。多少のばらつきはあるものの窒素侵入量の逆数は $H_2$ 分圧の1.5乗にほぼ比例して増加しており、窒素の入り易さが $H_2$ 分圧の1.5乗に反比例するとしても問題ないと考えられる。

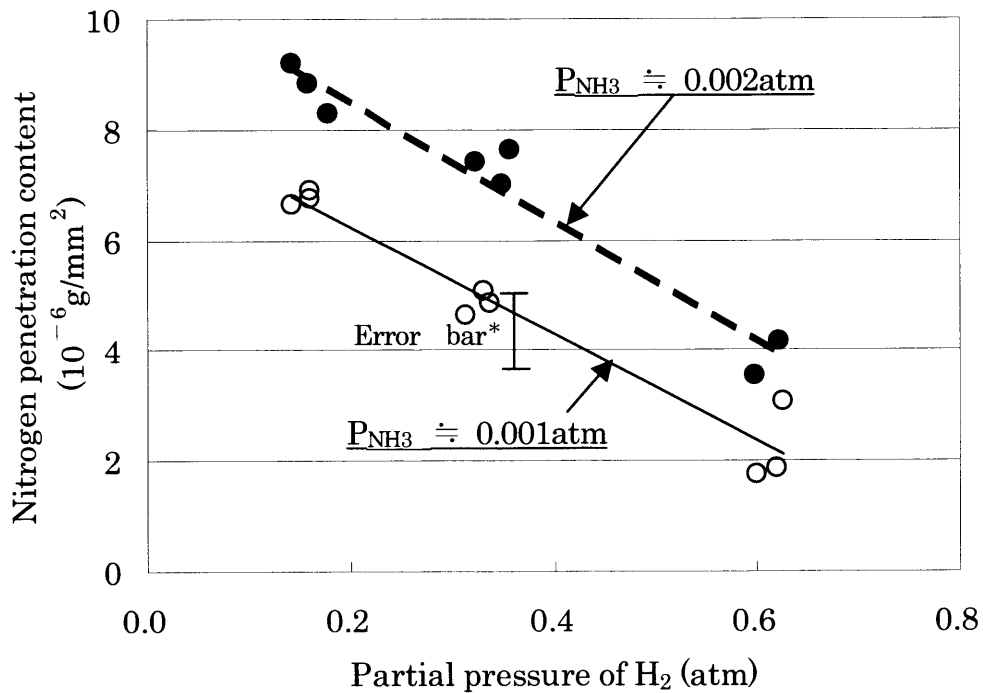


Fig. 2-10 Relationship among partial  $P_{H_2}^{1.5}$ ,  $P_{NH_3}$ , and nitrogen penetration content for duration of 9000 s

\* : Calculated range when  $P_{NH_3}$  are between 0.0008 and 0.0012atm ( $a_C=0.98$ ,  $P_{H_2}=0.35\text{atm}$ )

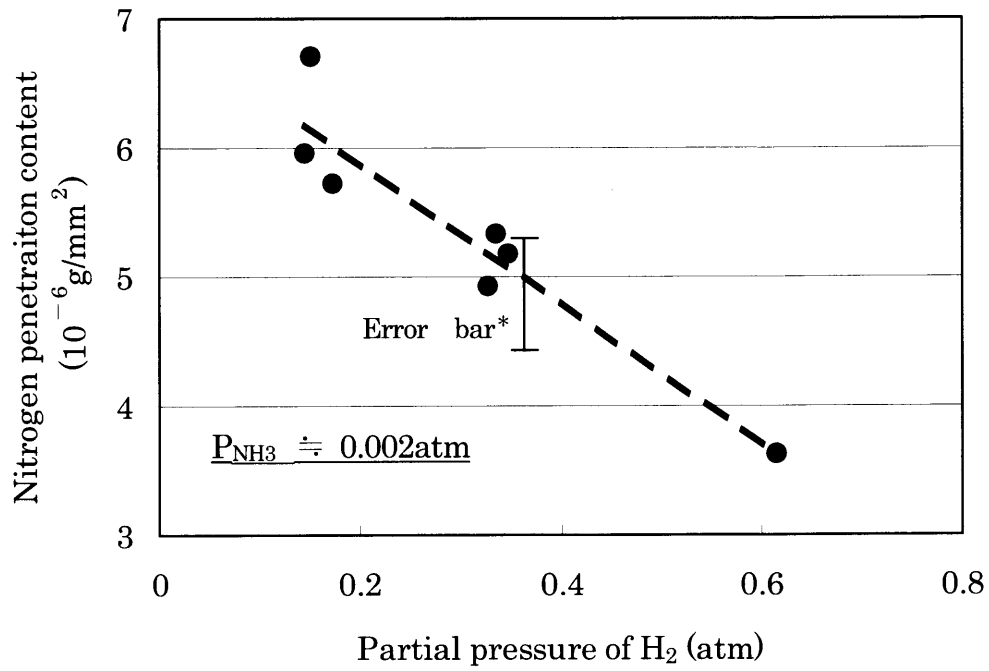


Fig. 2-11 Relationship between  $P_{H_2}^{1.5}$  and nitrogen penetration content for duration of 4500 s.  
 \* : Calculated range when  $P_{NH_3}$  are between 0.0018 and 0.0022atm ( $a_c=0.98$ ,  $P_{H_2}=0.35\text{atm}$ )

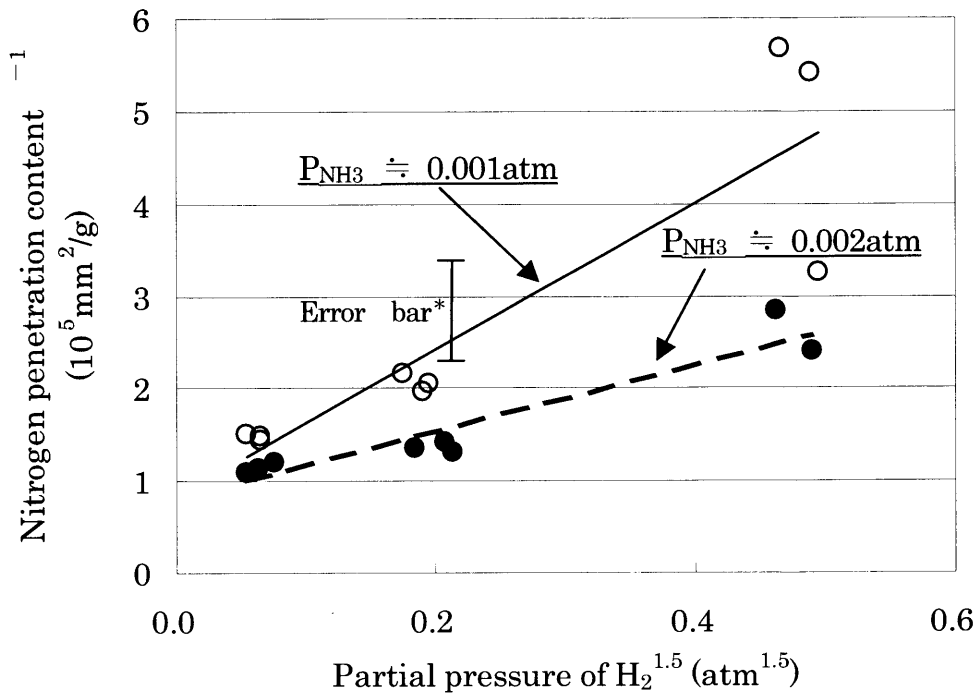


Fig. 2-12 Relationship between  $P_{H_2}^{1.5}$  and inverse of nitrogen penetration content for duration of 9000 s.  
 \* : Calculated range when  $P_{NH_3}$  are between 0.0008 and 0.0012atm ( $a_c=0.98$ ,  $P_{H_2}=0.35\text{atm}$ )

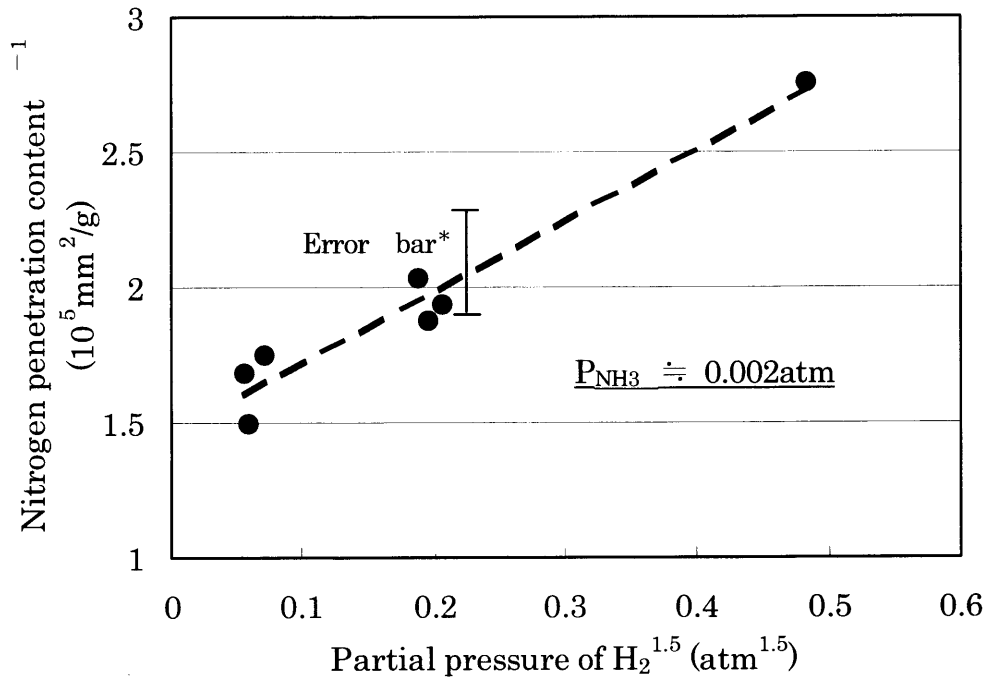


Fig. 2-13 Relationship between  $P_{H_2}^{1.5}$  and inverse of nitrogen penetration content for duration of 4500 s.

\* : Calculated range when  $P_{NH_3}$  are between 0.0018 and 0.0022atm ( $a_C=0.98$ ,  $P_{H_2}=0.35$ atm)

窒素の入り易さが  $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$  に比例する場合、雰囲気一定であれば窒素侵入量はベースガス流量や試験片表面積によらず一定になるはずである。そこで Table2-4 に示した実験により窒素侵入量に及ぼすベースガス流量と試験片表面積の影響を調査した。雰囲気に十分に晒されなければ窒素侵入量は低下すると考えられるため、試験片表面積を増加させる際には EPMA 分析の測定対象とする試験片に雰囲気の流れが十分に到達する様にダミー材の設置に注意した。Table2-4 の実験は Table2-2 の実験に比べてベースガス流量、試験片表面積のみが異なるため、実験結果を Fig.2-8 に併記する形で Fig.2-14 に示した。Fig.2-14 によればベースガス流量、試験片表面積を大きく変化させても Fig.2-8 の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧と窒素侵入量の関係は変動しないという結果が得られた。

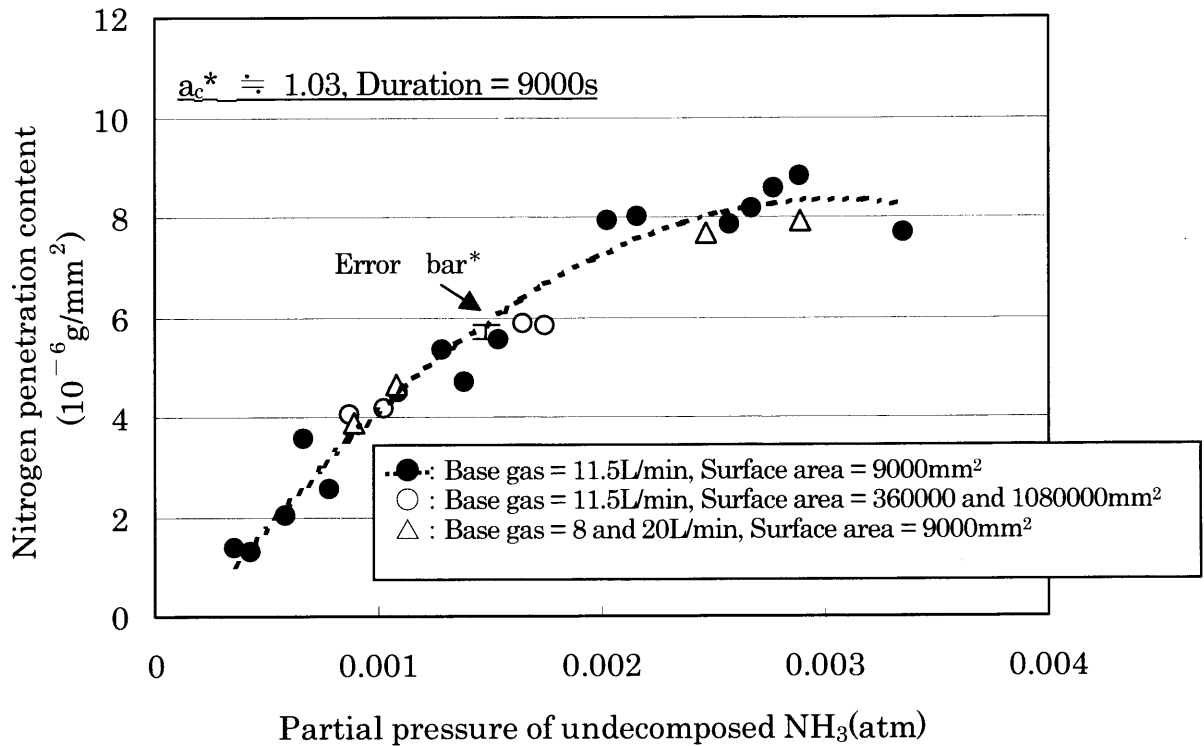


Fig. 2-14 Relationship between  $P_{NH_3}$  and nitrogen penetration content.

\* : Calculated range when  $a_c$  are between 0.98 and 1 ( $P_{NH_3} = 0.0015\text{atm}$ ,  $P_{H_2} = 0.35\text{atm}$ )

以上の結果より、炭素の活量 $a_c^*$ 、浸炭窒化処理時間が一定の場合には、窒素濃度の飽和値による上限があるものの、窒素侵入量はベースガス流量や試験片表面積によらずに未分解 $NH_3$ 分圧に比例し、 $H_2$ 分圧の1.5乗に反比例することが分かった。この結果は倉部らの低炭素鋼への浸炭窒化の研究<sup>2)</sup>、Huらの低温窒化の研究<sup>8)</sup>、Mittemeijer<sup>9)</sup>らの純鉄への窒化への研究が示した結果と同様である。したがって、窒素の入り易さが $[P_{NH_3}]/[P_{H_2}]^{1.5}$ に比例するという理論は、過共析鋼の高温2相域での浸炭窒化処理を含めて窒化処理において一般的に適用可能であると考えられる。

## 2. 4. 2 鋼の表面窒素濃度は平衡濃度に至るまで、ある程度の時間を要するという仮定の検証

浸炭は Boudouard 反応を基本とした平衡反応で進行するが、鋼への炭素の侵入速度は気相-固相間の物質移動式である(2-5)式で表される<sup>10)</sup>。

$$q_C = \beta_C (C_G - C_S) \quad (2-5)$$

$q_C$  : 炭素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s)、 $\beta_C$  : 炭素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s)、

$C_G$  : 炭素ポテンシャル(重量比率)、

$C_S$  : 被処理材の最表面の炭素濃度(重量比率)

本研究では窒素の侵入速度も同様の式((1-3)式)で表され、鋼の表面窒素濃度は平衡濃度に至るまである程度の時間を要すると仮定した。

$$q_N = \beta_N (N_G - N_S) \quad (1-3)$$

$q_N$  : 窒素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s)、 $\beta_N$  : 窒素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s)、

$N_G$  : 窒素ポテンシャル(重量比率)、

$N_S$  : 被処理材の最表面の窒素濃度(重量比率)

この仮定を実験的に検証するため処理時間以外の浸炭窒化処理条件を同一にし、処理時間のみを変更して窒化した鋼中の窒素濃度分布の変化を調査した結果を Fig.2-15、2-16 に示す。実験条件は Table2-5 に示すとおりであり、図中に記した実験番号は Table2-5 に対応する。処理条件、処理時間の違いによって、窒素濃度分布は大きく変化している。

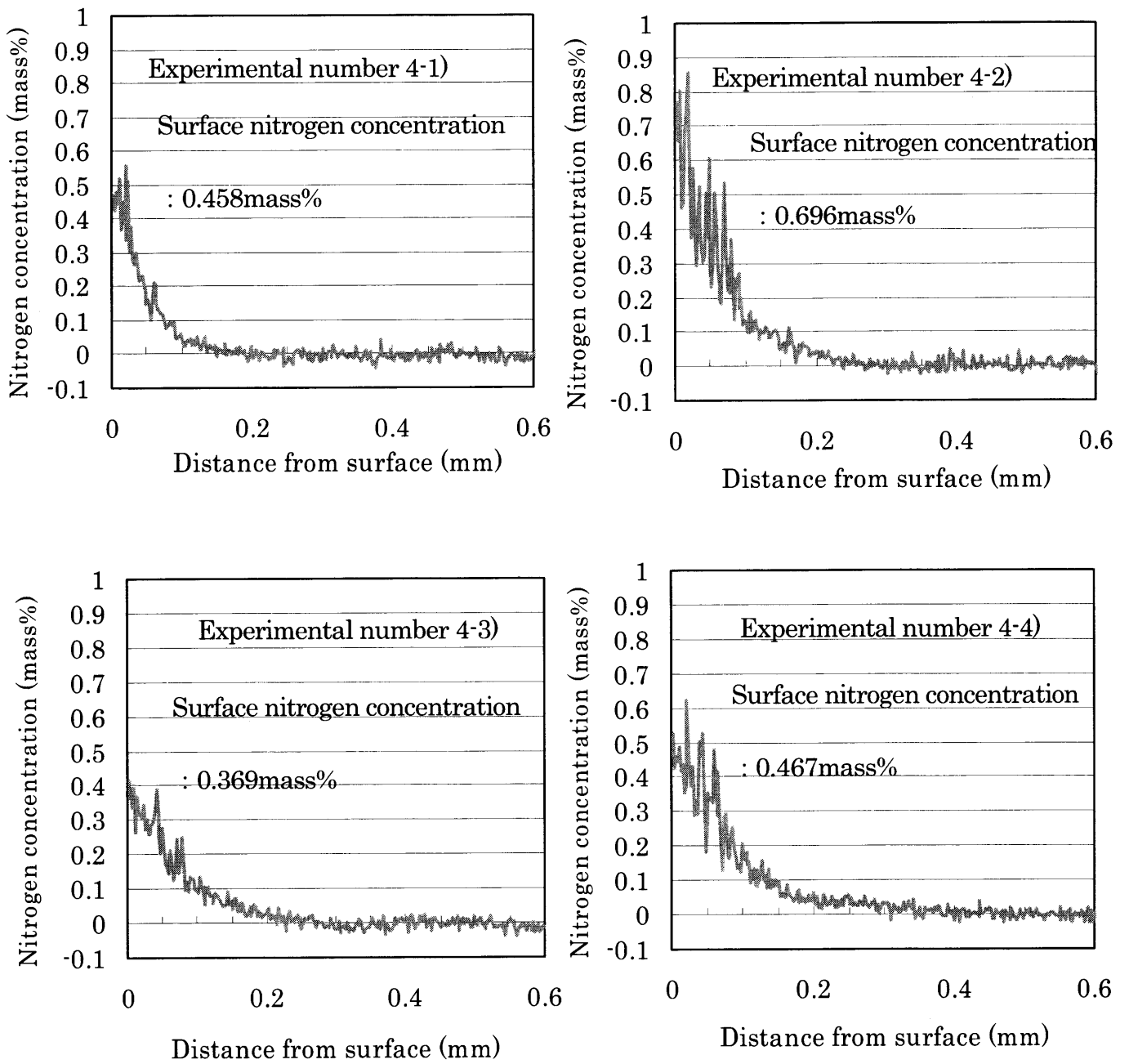


Fig. 2-15 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 4-1)~4-4).

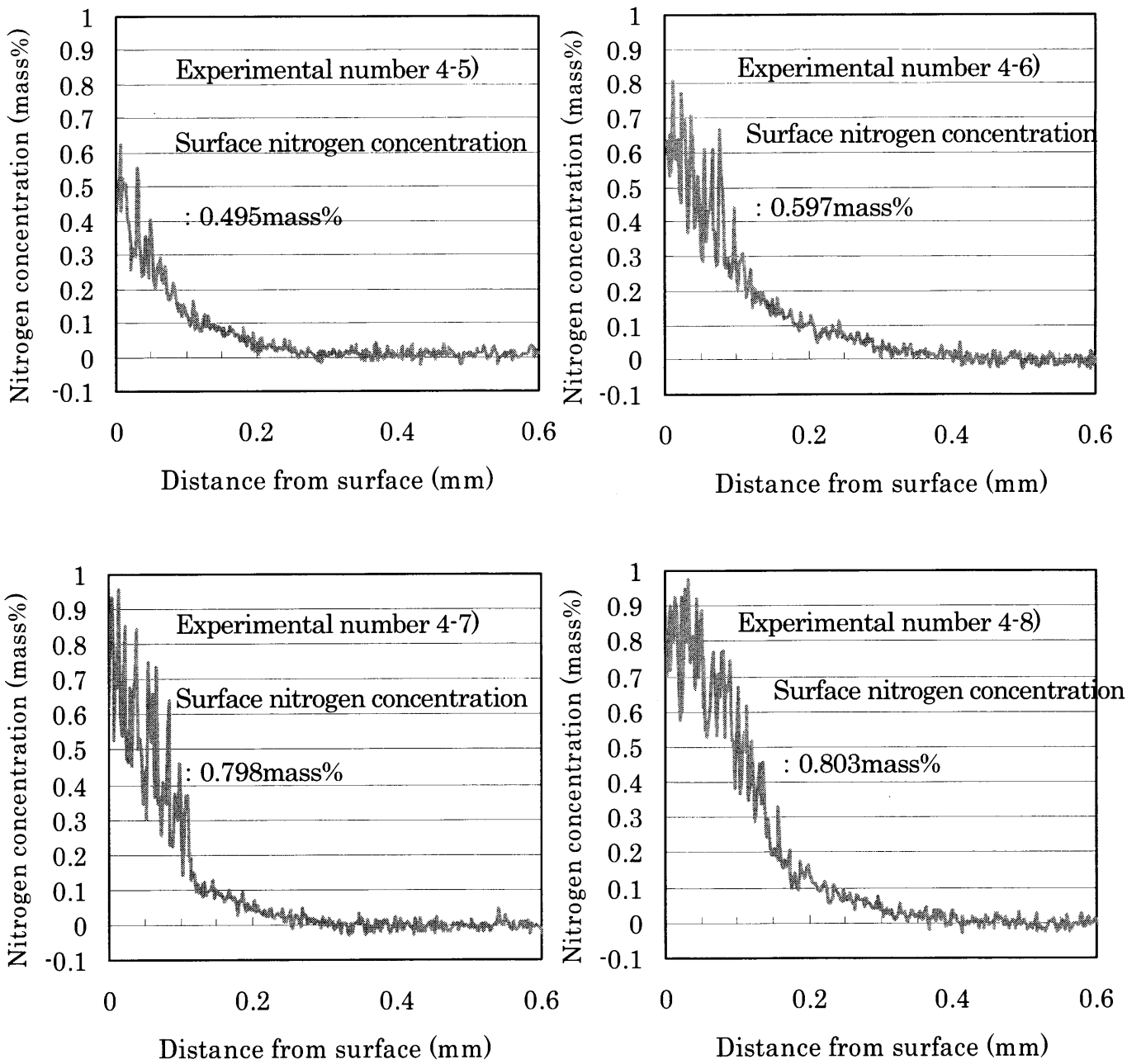


Fig. 2-16 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 4-5)~4-8).



Fig.2-15, 2-16 の表面窒素濃度の時間的变化を Fig.2-17 にまとめた。未分解  $\text{NH}_3$  分圧が 0.0027atm と高い実験番号 4-7, 4-8 の結果を除き、表面窒素濃度は時間経過とともに上昇している。浸炭窒化処理時の表面窒素濃度はすぐには平衡濃度に到達せず、時間を要することが明らかになった。したがって窒素侵入は Fig.1-4 の下図には従わず、(1-3)式の気相・固相間の物質移動式で表しても問題ないと考えられる。窒化処理の窒素侵入に物質移動の概念を用いることは、本研究が初めてである。

また窒素侵入量の時間的变化を Fig.2-18 に示した。未分解  $\text{NH}_3$  分圧が 0.0027atm の時、表面窒素濃度の時間的变化は無いが窒素侵入量は増加している。未分解  $\text{NH}_3$  分圧が 0.0027atm の場合、処理時間 4500s で表面窒素濃度は既に飽和値に到達しており、それ以降は鋼中の窒素拡散により窒素侵入が進行しているものと考えられる。

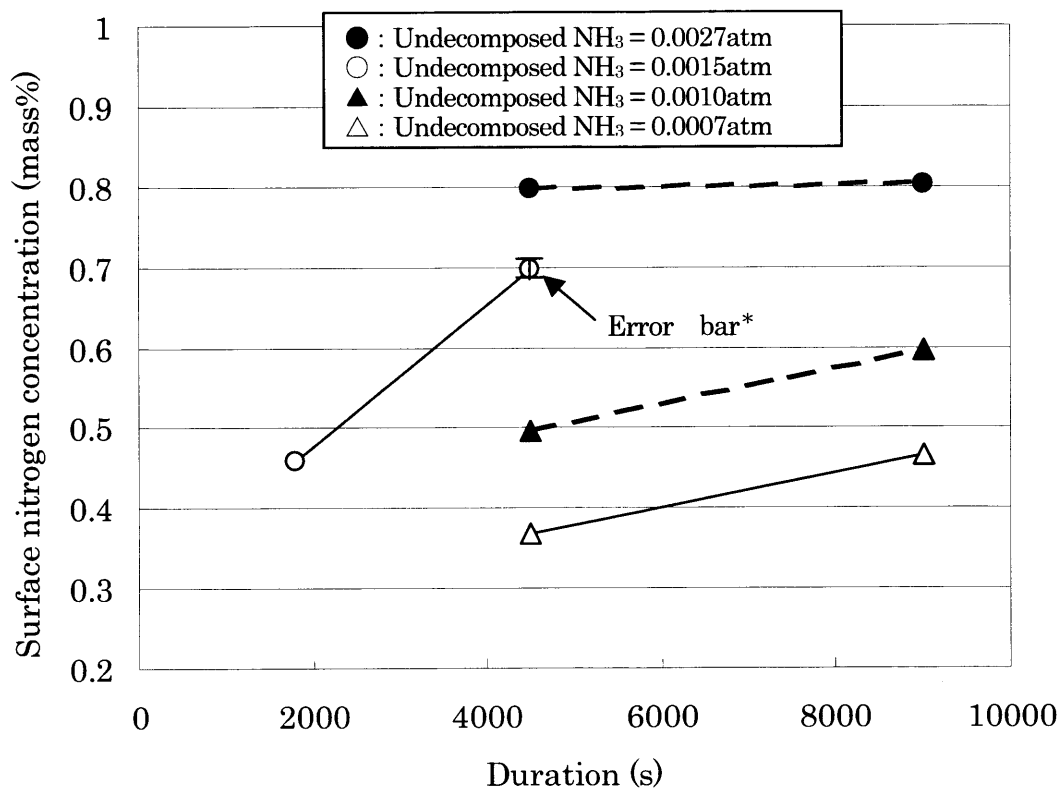


Fig. 2-17 Relationship between duration and surface nitrogen concentration.

\* : Calculated range when  $a_c$  are between 0.98 and 1 ( $P_{\text{NH}_3} = 0.0015\text{atm}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.32\text{atm}$ )

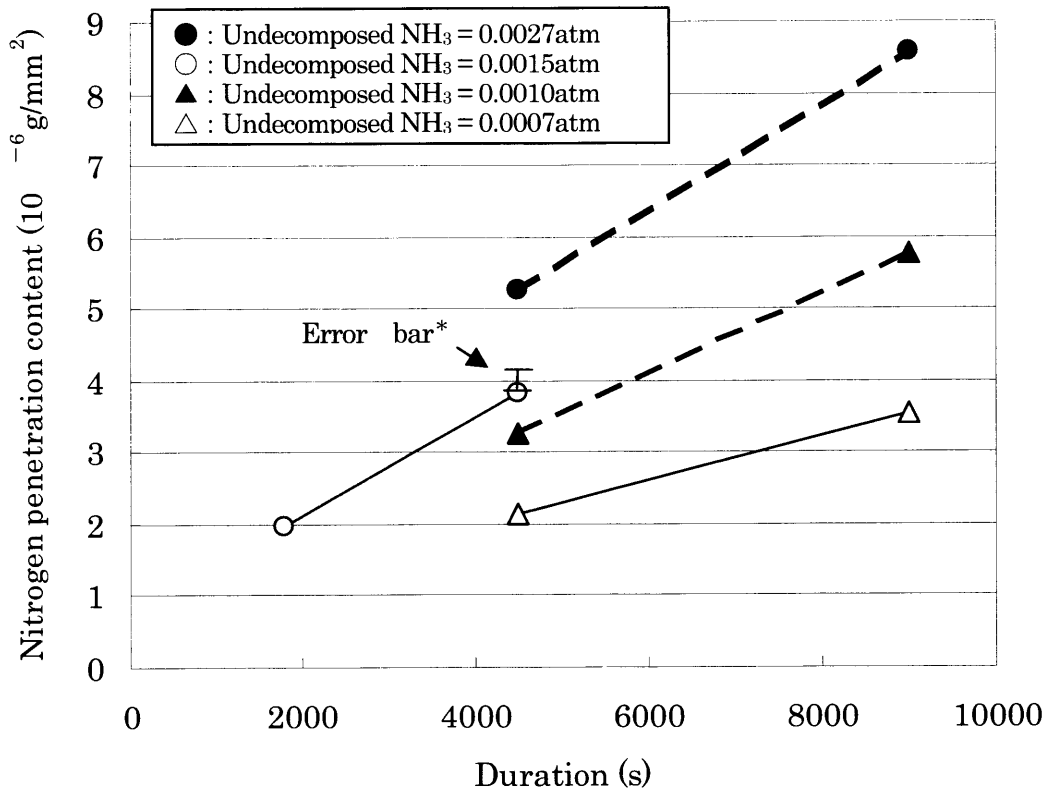


Fig. 2-18 Relationship between duration and nitrogen penetration content.

\* : Calculated range when  $a_C$  are between 0.98 and 1 ( $P_{NH_3} = 0.0015\text{atm}$ ,  $P_{H_2} = 0.32\text{atm}$ )

### 2. 4. 3 炭素の活量は窒素の拡散挙動に影響をおよぼすという仮定の検証

炭素と窒素はともに Fe 格子中(f.c.c)の八面体位置に侵入するため<sup>1)</sup>、炭素は窒素の拡散挙動に影響を及ぼす<sup>3)</sup>ものと考えられる。倉部らは低炭素鋼への浸炭窒化の研究で、炭素と窒素のポテンシャルを同時に制御する必要性のあることを指摘している<sup>2)</sup>。そこで Table2-2、および Table2-6 に示した実験条件にて浸炭窒化処理を行い、炭素の活量が及ぼす窒素の拡散への影響を調査した。

Table2-6 の実験は Table2-2 の実験の実験条件に対して炭素の活量に相当する変数 $a_C^*$ を変更しているため、実験結果を Fig.2-8 に併記する形で Fig.2-19 に示した。基準とした $a_C^*=1.03$ の実験結果と同様に、窒素侵入量は未分解  $\text{NH}_3$  分圧の増加に伴って増加し、未分解  $\text{NH}_3$  分圧がある値以上ではほぼ一定になった。しかし一定となった窒素侵入量は $a_C^*$ が小さいほど大きく、炭素の活量は窒素の拡散に影響を及ぼすことが分かった。

Fig.2-19 の結果から未分解  $\text{NH}_3$  分圧が 0.0015atm の時の窒素侵入量を抜粋し、 $a_C^*$  と窒素侵入量の関係を Fig.2-20 に整理した。窒素侵入量が最大値に到達しない未分解  $\text{NH}_3$  分圧でも、 $a_C^*$  が小さいほど窒素侵入量は増加している。したがって、炭素の活量に相当する変数 $a_C^*$ は窒素の侵入速度にも影響を与えていると考えられる。

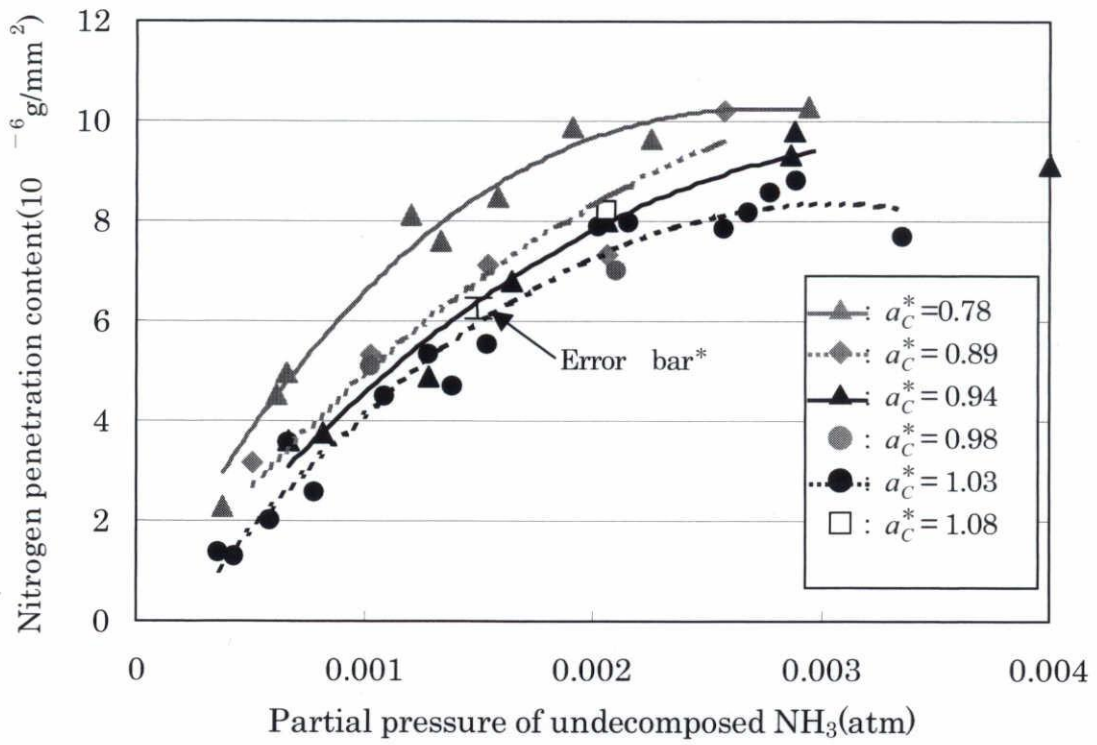


Fig. 2-19 Relationship between  $P_{\text{NH}_3}$  and nitrogen penetration content.

\* : Calculated range when  $a_C$  are between 0.93 and 0.97 ( $P_{\text{NH}_3} = 0.0015 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.35 \text{ atm}$ )

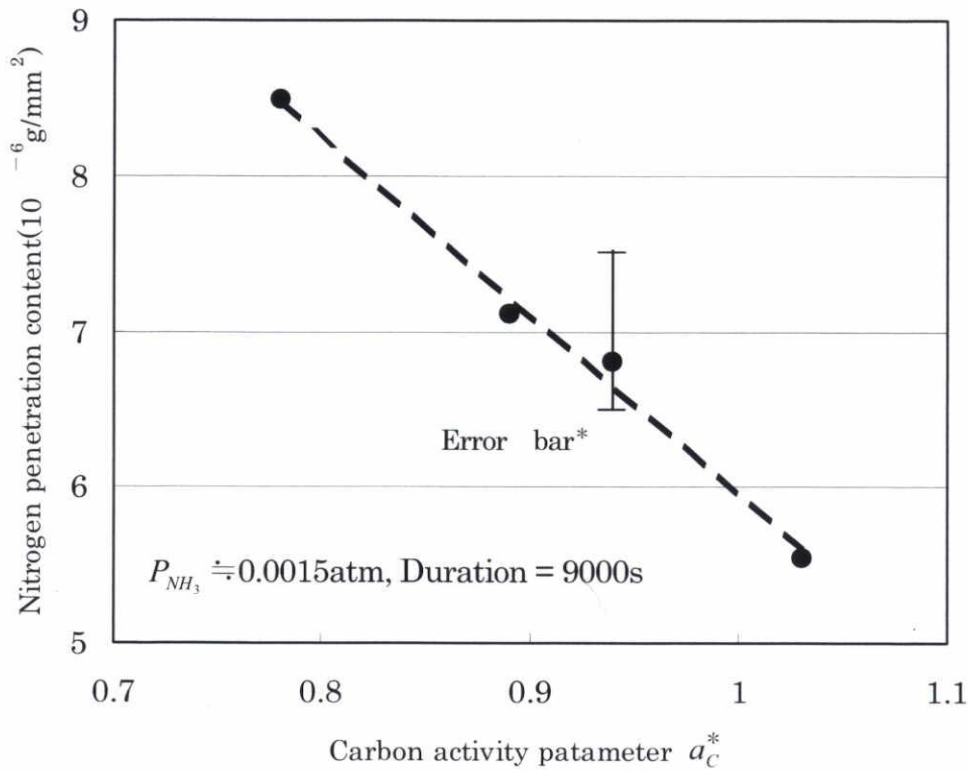


Fig. 2-20 Relationship between carbon activity parameter  $a_C^*$  and nitrogen penetration content

\* : Calculated range when  $P_{\text{NH}_3}$  are between 0.0014 and 0.0016 atm ( $a_C = 0.94$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.33 \text{ atm}$ )

表面窒素濃度に及ぼす炭素の活量の影響を把握するため、Table2-6の実験で得られた表面窒素濃度を Fig.2-21 に整理した。未分解 NH<sub>3</sub>分圧の増加に伴って表面窒素濃度は増加するが表面窒素濃度に上限があり、その上限は炭素の活量に相当する変数  $a_C^*$  が小さい程大きくなることが分かった。本研究ではこの上限値を窒素濃度の飽和値と定義している(2章4節1項 P.30 参照)。Table2-6の実験範囲では未分解 NH<sub>3</sub>分圧 0.002 atm 以上のとき、全ての  $a_C^*$  で表面窒素濃度が飽和値を示している。

炭素の活量  $a_C$  を横軸、未分解 NH<sub>3</sub>分圧 0.002atm 以上での表面窒素濃度(窒素濃度の飽和値)を縦軸として実験結果を Fig. 2-22 に整理した。  $a_C^* > 1$  では母地( $\gamma$ -Fe)中の平衡炭素濃度が固溶限濃度に等しくなって一定であり、窒素の拡散には影響しないと考えられるため、  $a_C^* = 1.03, 1.08$  の窒素濃度の飽和値は全て  $a_C = 1$  の時の値として整理した。  $a_C$  が 0.89~1 の範囲では、窒素濃度の飽和値は(2-6)式で線形近似可能なこと(寄与率  $r^2=0.963$ )が分かった。炭素の活量  $a_C$  が窒素の拡散に影響を及ぼすことが明らかになった。

$$[A_{SN}] = \frac{-1.44 \cdot a_C + 2.23}{100} \quad (2-6)$$

ここで、  $A_{SN}$  : 窒素濃度の飽和値 (重量比率) である。

なお、 Fig.2-22 にある様に炭素の活量  $a_C = 0.78$  の窒素濃度の飽和値は  $a_C = 0.89$  の値とほぼ同じである。従って  $a_C$  が 0.78~0.89 の範囲では窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  を 0.948mass%の一定にすべきと考えられる。

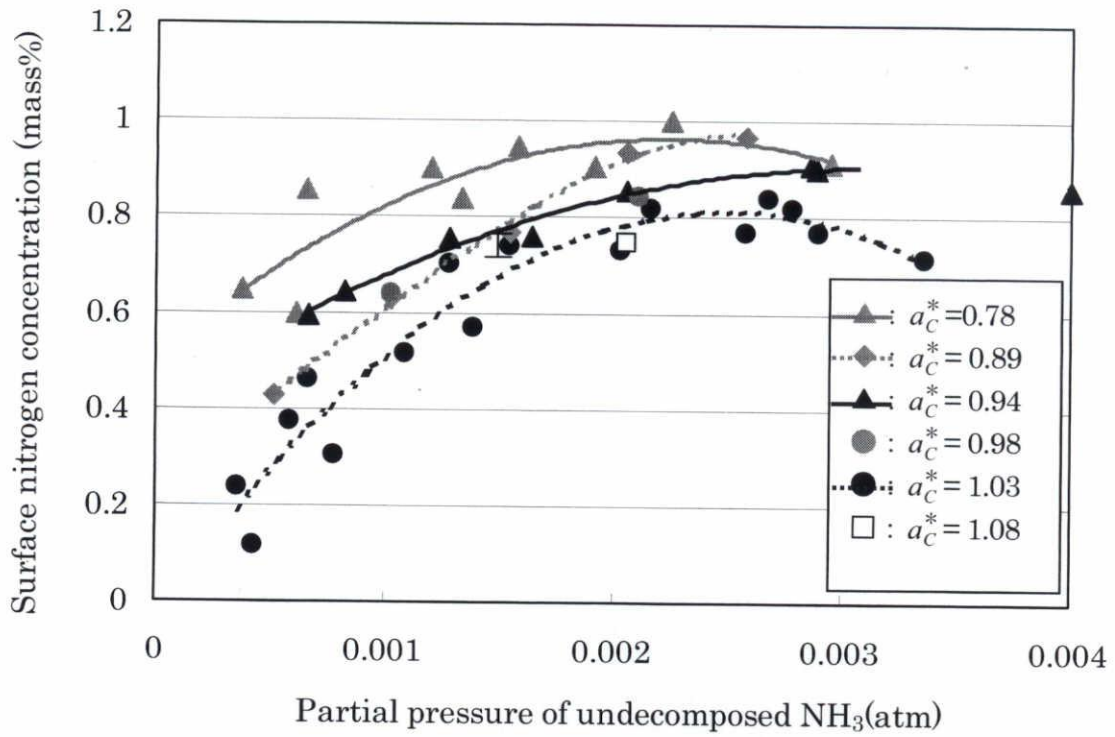


Fig. 2-21 Relationship between  $P_{\text{NH}_3}$  and surface nitrogen concentration.

\* : Calculated range when  $a_C$  are between 0.93 and 0.97 ( $P_{\text{NH}_3} = 0.0015 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.35 \text{ atm}$ )

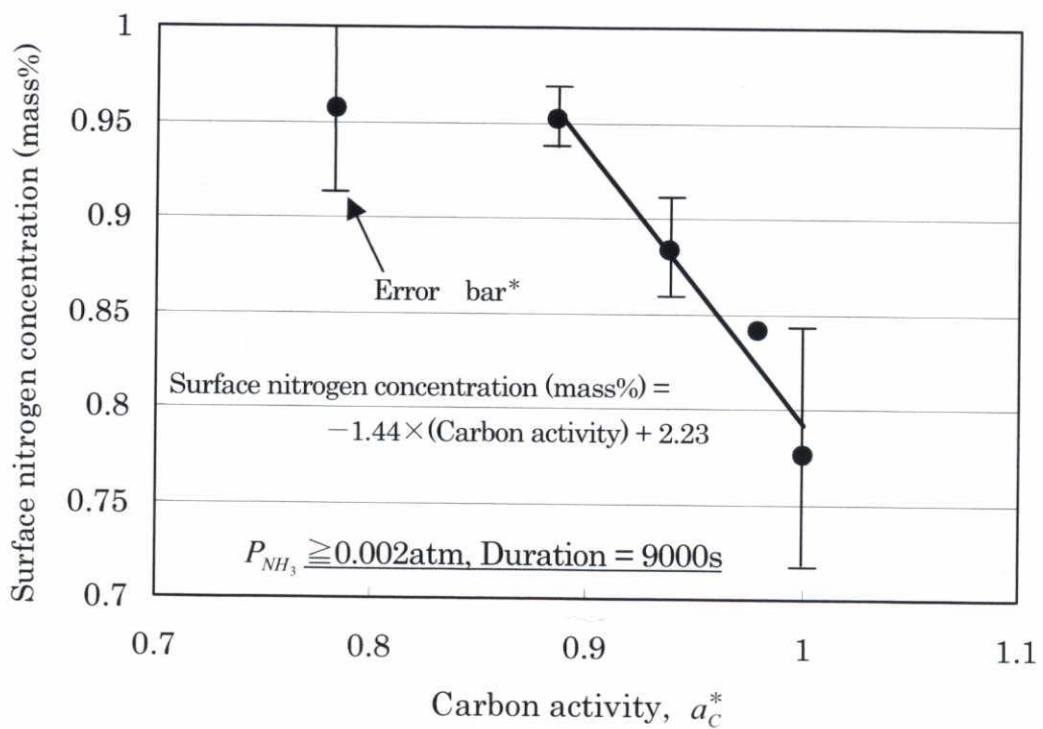


Fig. 2-22 Relationship between carbon activity parameter  $a_C^*$  and surface nitrogen concentration

\* : Measured value

#### 2. 4. 4 浸炭窒化処理後の炭素濃度分布

過共析鋼を高温 2 相域(オーステナイト( $\gamma$ )+炭化物( $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}$ ))に加熱した場合、母相の  $\gamma$ -Fe 中の炭素濃度は固溶限濃度に等しい。したがって鋼は浸炭窒化処理雰囲気中の炭素の活量が 1 未満の場合において脱炭するのみで、浸炭はされないものと考えられる。しかし鋼に Cr の様な  $\gamma$ -Fe 単相領域を狭める合金元素が含まれ、その合金元素が窒化によって化合物を形成する場合には、 $\gamma$ -Fe の炭素の固溶限濃度が変化して浸炭作用が生じる場合がある。例えば本研究の研究対象である SUJ2 は  $\gamma$ -Fe 単相領域を狭める Cr を 1.5mass%含有するが、熱力学平衡計算によれば平均濃度で 0.6mass%の窒素を含有した時、ほぼ全ての Cr が  $\text{CrN}$  を形成し、 $\gamma$ -Fe 単相領域が高炭素濃度側に拡大して炭素の固溶限濃度が上昇することが分かる。本研究での浸炭窒化処理温度である 850°C において、窒素を含まない 1.5mass%Cr 鋼では  $\gamma$ -Fe の炭素の固溶限濃度が 0.9mass%程度である (Fig.2-23)のに対し、窒素を 0.6mass%含む 1.5mass%Cr 鋼の炭素の固溶限濃度は 1.05mass%程度になる (Fig.2-24)。

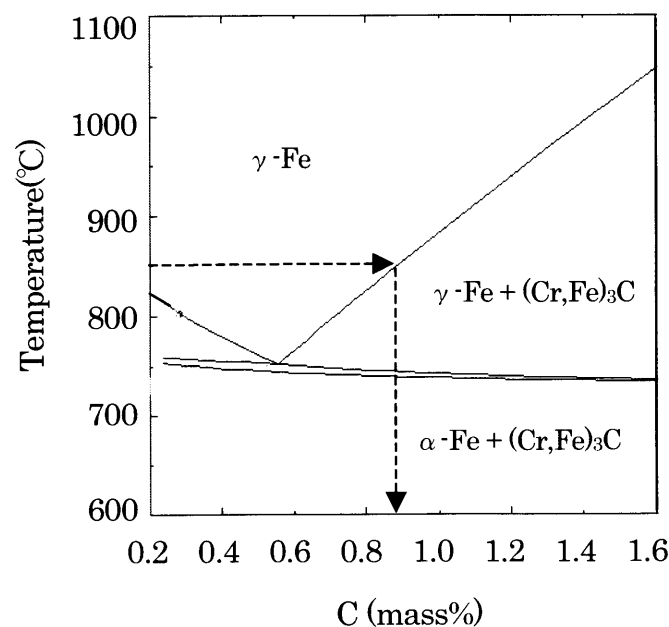


Fig. 2-23 Equilibrium diagrams (C-1.5mass%Cr-Fe).

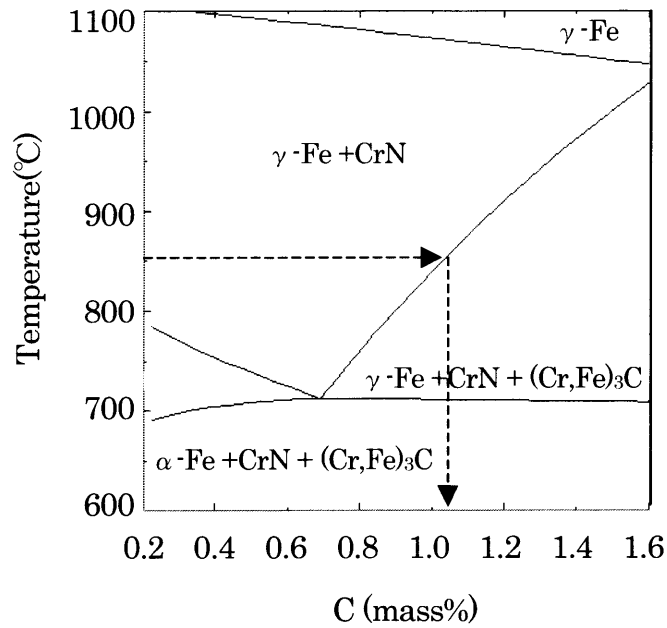


Fig. 2-24 Equilibrium diagrams (C-0.6mass%N-1.5mass%Cr-Fe).

したがって、本研究で対象とした SUJ2 の場合、 $\gamma + \theta$  の高温 2 相域で窒化しても炭素の活量がある値以上の時には浸炭されることになる。窒化前の炭素の固溶限濃度が 0.9mass%、窒化した時の炭素の固溶限濃度が 1.05mass%であるとした場合、炭素の活量  $a_C = 0.9/1.05 = 0.86$  以上の時に浸炭され、それ以下では脱炭が生じると考えられる。

浸炭窒化処理雰囲気中の炭素の活量  $a_C$  が及ぼす表面窒素濃度への影響については、前項の Fig.2-21, 2-22 で示した。炭素の活量  $a_C$  が低い程、窒素濃度の飽和値が上昇するが、これは  $\gamma$ -Fe 中に固溶している炭素濃度の影響によるものと考えられる。炭素と窒素の互いの固溶限濃度に及ぼす影響について 5 節で熱力学平衡計算を用いて考察するが、ここでは実際の炭素濃度分布について調査した結果を示す。Fig.2-25, 2-26, 2-27 に実験番号 4-8) ( $a_C^* = 1.03$ )、実験番号 5-21) ( $a_C = 0.94$ )、実験番号 5-8) ( $a_C = 0.78$ ) の炭素、窒素濃度分布を示す(これらの条件は全て未分解  $\text{NH}_3$  分圧が 0.002atm 以上である)。炭素濃度分布に生じているピークは EPMA 分析のスポットが  $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}$  等の析出物を含んだ事を示しており、各ピーク底を結んだ曲線が Fe 中に含まれている炭素濃度分布であると考えられる。なお、炭素濃度の定量化は 0.089mass%C、0.281mass%C、



0.68mass%C-Fe の基準試料から検量線を作成し、換算した。

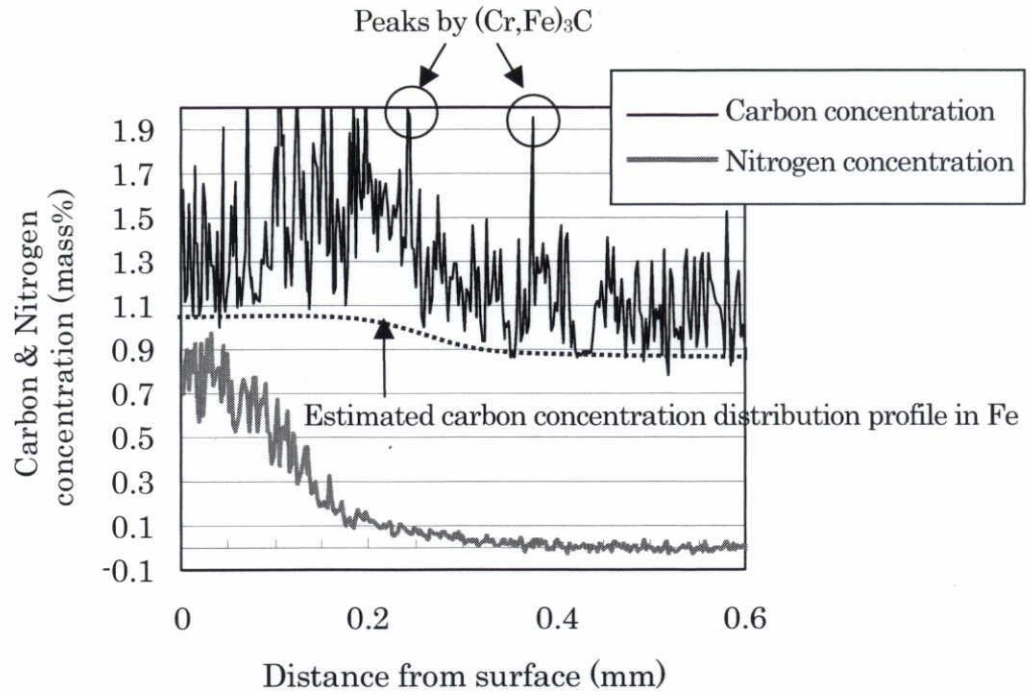


Fig. 2-25 Carbon & nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 4-8).

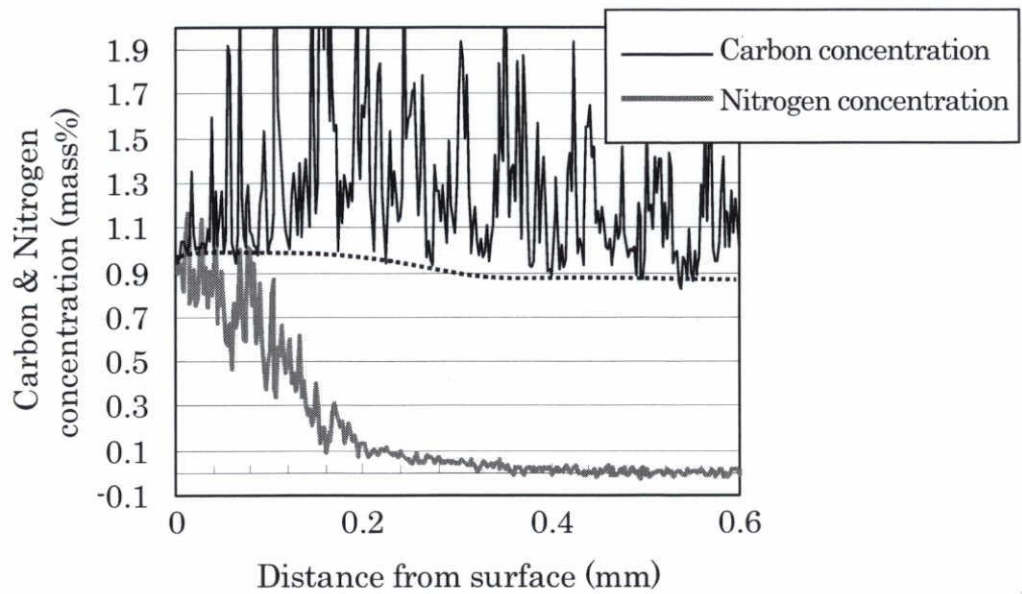


Fig. 2-26 Carbon & nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 5-21).

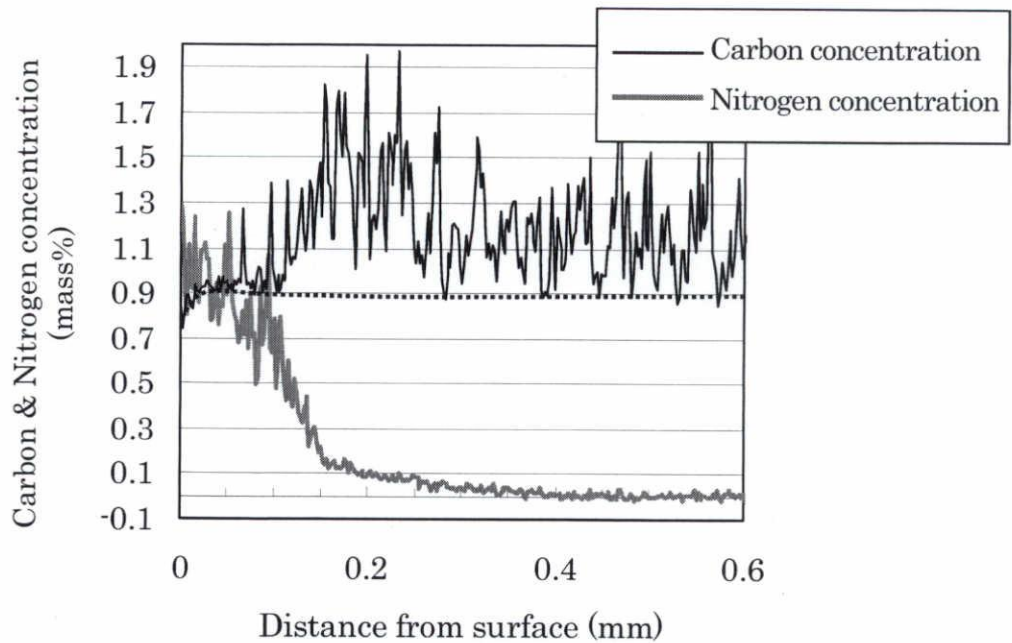


Fig. 2-27 Carbon & nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 5-8).

$a_c^* = 1.03$  の実験番号 4-8)(Fig.2-25)は、高濃度の窒素を含む領域で Fe 中の炭素濃度が増加している。 $a_c = 0.94$  の実験番号 5-21)(Fig.2-26)は、高濃度の窒素を含む領域で Fe 中の炭素濃度が増加しているものの、 $(Cr,Fe)_3C$  等の析出物を表すピークの個数が若干少なくなっている。これは  $a_c = 0.94$  では雰囲気中からの炭素供給のみでは  $\gamma$ -Fe 中で炭素濃度が固溶限濃度に到達しないため  $(Cr,Fe)_3C$  等の析出物が分解し、そこに含まれる炭素が  $\gamma$ -Fe 中に若干溶け込んだためと考えられる。この時  $\gamma$ -Fe 中の炭素濃度は析出物からの炭素供給によって固溶限濃度にほぼ等しくなるが、炭素の活量  $a_c$  は 1 未満の 0.94 であるため、最表面の炭素濃度は厳密には固溶限濃度に到達していないものと考えられる。 $a_c = 0.78$  の実験番号 5-8)(Fig.2-27)は、表面の炭素濃度が低下しており脱炭が生じている。しかし Fe 中の炭素濃度が明らかに少ない領域は表面から  $20\mu m$  程度と少なかった。この原因は、 $(Cr,Fe)_3C$  中の炭素が  $\gamma$ -Fe 中に溶け込んだためと考えられる。

以上の結果から、浸炭窒化処理中の炭素の活量  $a_c$  は窒素濃度だけでなく、炭素濃度分布にも影

響を及ぼすことが確認された。炭素の活量 $a_C$ が低い程、窒素濃度の飽和値が上昇する原因は、 $\gamma$ -Fe中の炭素濃度が低下するためであると推測される。

$a_C = 0.78$ の実験番号 5-8)(Fig.2-27)では、 $(Cr,Fe)_3C$ 等の析出物が表面から  $100\mu m$  程度の深さまで検出されない。鋼の疲労強度にとっては析出物による分散強化も重要である<sup>14)</sup>ため、 $a_C = 0.78$ という脱炭が生じる浸炭窒化処理雰囲気は、実用上適切でないと言える。また、炭素の活量 $a_C$ が1以上では炉内に煤が発生する懸念があるため、実生産面で不都合である。したがって、過共析鋼の浸炭窒化処理を $\gamma+\theta$ の2相域で実施する場合、析出物の消失を防ぎつつ煤の発生を防ぐために、炭素の活量 $a_C$ は0.9~0.95程度の狙うことが望ましいと考えられる。参考のため、実験番号 4-8)( $a_C^* = 1.03$ )、実験番号 5-8)( $a_C = 0.78$ )の浸炭窒化処理の値に焼入した試験片の光学顕微鏡写真(ナイトルエッチング)を Fig.2-28 に示す。実験番号 4-8)では表面近傍まで析出物が観察されるが、実験番号 5-8)では表面から  $100\mu m$  深さ程度まで析出物が観察されないことを確認できる。

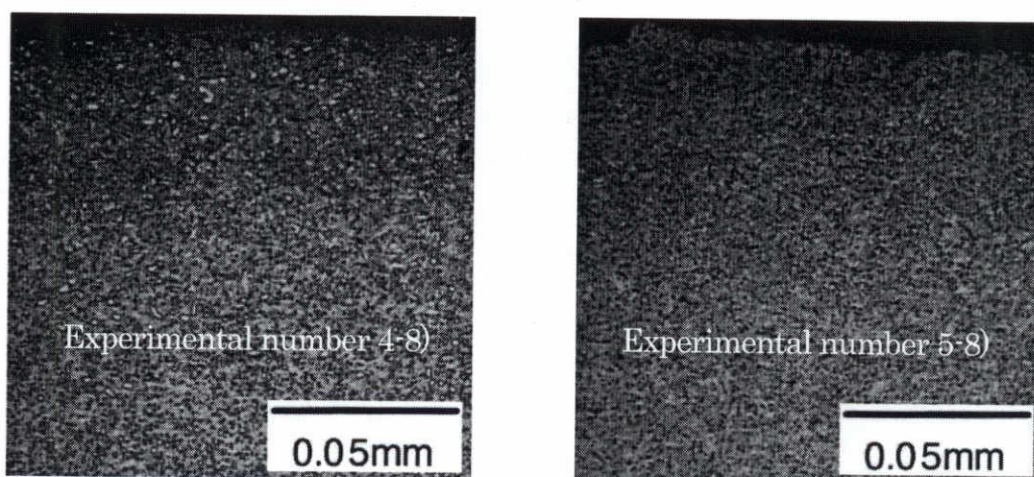


Fig. 2-28 Optical micrographs of experimental numbers 4-8), 5-8).

## 2. 5 考察

ここでは浸炭窒化処理時の炭素の活量 $a_C$ が窒素侵入量や表面窒素濃度に影響を与えた原因について熱力学平衡計算を用いた考察を行う。倉部は浸炭窒化処理時の炭素と窒素の関係について、お互いの活量が相互に作用を及ぼすという相互作用母係数を定義して検討した<sup>2)</sup>。しかし本論文では炭素の活量 $a_C$ は窒素の活量に相当する変数 $a_N^*$ には影響を与えずに、窒素侵入量や表面窒素濃度には影響を与えるものと考えた。

炭素ポテンシャル $C_G$ は炭素の活量 $a_C$ と炭素の固溶限濃度 $A_{SC}$ の積で表される<sup>5)</sup>ため、炭素の活量 $a_C$ が小さいほど浸炭窒化処理後の $\gamma$ -Fe中の表面炭素濃度 $C_S$ は低下する。これは4節4項で述べた調査結果の通りである。窒素は炭素と同じ八面体位置に侵入するため、 $C_S$ が小さいほど窒素濃度の飽和値 $A_{SN}$ は大きくなると考えられる。窒素ポテンシャル $N_G$ も窒素の活量に相当する変数 $a_N^*$ と窒素濃度の飽和値 $A_{SN}$ の積で表されると考えられるため、窒素の活量に相当する変数 $a_N^*$ が同じでも $C_S$ が小さいほど窒素ポテンシャルが上昇し、窒素侵入量や表面窒素濃度が大きくなる。すなわち、雰囲気中の炭素ポテンシャル $C_G$ が表面炭素濃度 $C_S$ を決定し、その $C_S$ が窒素の拡散(窒素濃度の飽和値 $A_{SN}$ )に影響を与えるものと考えれば、炭素の活量 $a_C$ と窒素の活量に相当する変数 $a_N^*$ の相互作用を考慮しなくても実験結果(Fig.2-17~20)を説明可能である。

この考え方が正しいければ、雰囲気中の炭素の活量 $a_C$ は表面窒素濃度だけではなく、窒素の鋼内部への拡散係数にも影響を与えるものと考えられる。しかし第3章で後述する様に、炭素の活量 $a_C$ が及ぼす窒素の拡散係数への影響を考慮しなくても、窒素濃度分布の予測値は実測値とよく合致した。この原因は過共析鋼の高温2相域での浸炭窒化処理の場合、雰囲気中の炭素の活量 $a_C$ が低く表面から脱炭反応が生じても $(Cr,Fe)_3C$ 中の炭素が $\gamma$ -Feに固溶し<sup>15)</sup>、 $\gamma$ -Fe中の炭素は濃度低下し難く鋼内部の炭素濃度が表面炭素濃度 $C_S$ と等しくなって窒素の拡散係数にまで影響をおよぼすに



は長時間を要するためと考えられる。実際に4節4項で炭素の活量 $a_C = 0.78$ で浸炭窒化処理を行った時の炭素濃度分布(Fig.2-27)を示したが、炭素濃度が大きく低下している領域は表面から $20\mu\text{m}$ 程度と少ないことを確認している。

また、最終的な窒素ポテンシャル $N_G$ は表面炭素濃度 $C_S$ が初期炭素濃度 $C_0$ に近い浸炭窒化の初期の窒素ポテンシャル $N_{G0}$ から変化する。この概念図をFig.2-29に示す。したがって第3章の予測の様に、初期から最終的な窒素ポテンシャル $N_G (= a_N^* \cdot A_{SN})$ を用いた計算方法は厳密には正しくない。しかし第3章での窒素濃度分布の予測値は実測値とよく合致しており、実用範囲内での誤差は少ないものと考えられる。

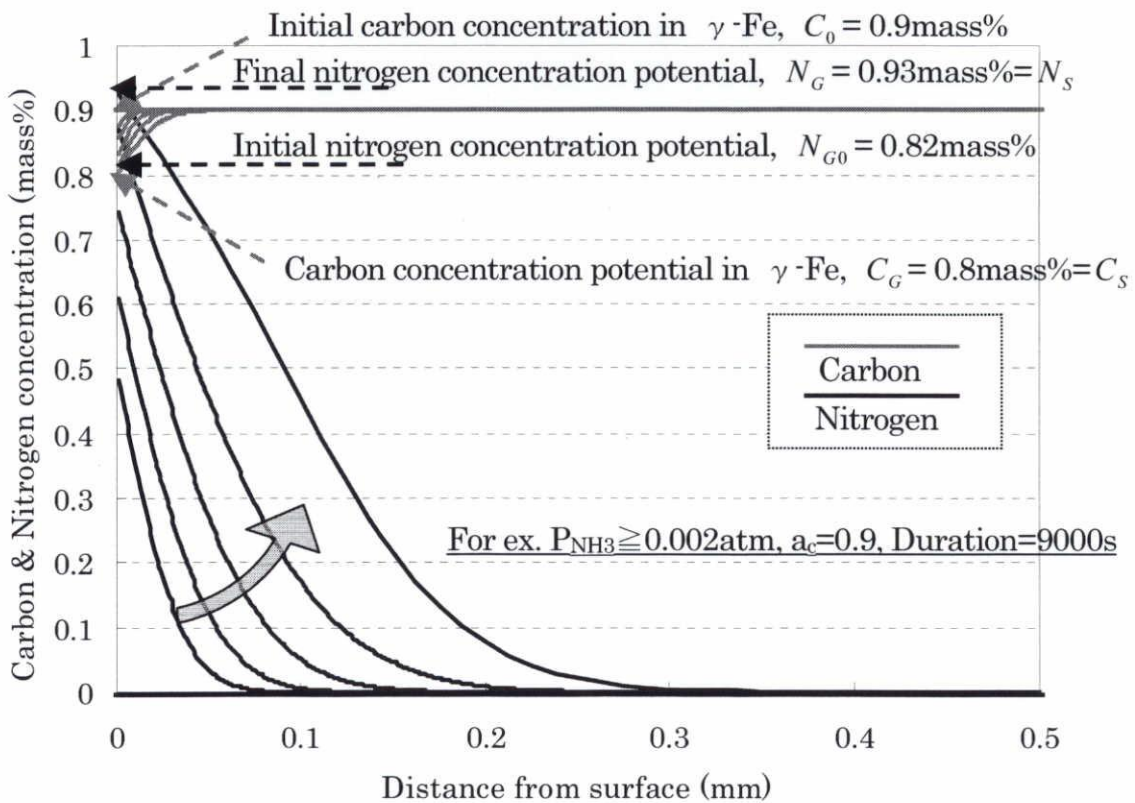


Fig. 2-29 Concept figure of carbon & nitrogen penetration mechanism.

表面炭素濃度 $C_S$ と窒素濃度の飽和値 $A_{SN}$ の関係について熱力学平衡計算を用いて検証する。熱力学平衡計算には市販のソフトを用いた。Fig.2-30にFe-C-N系の平衡状態図のまとめを示し、

Fig.2-24 中に記載した断面図を Fig.2-31~2-45 に示した。窒素を変数とした Fig.2-31~2-39 に着目すると 850°C下では炭素濃度が小さくなるほど Fe<sub>3</sub>N の析出下限濃度は大きくなり、 $\gamma$ 領域が広がることが分かった。炭素を変数とした Fig.2-40~45 に着目すると 850°C下では窒素濃度が小さくなるほど Fe<sub>3</sub>C の析出下限濃度が大きくなり、 $\gamma$ 領域が広がることが確認された。したがって炭素と窒素は熱力学的にお互いの  $\gamma$ -Fe 中の固溶限濃度を低下させる働きがあり、上述した様に表面炭素濃度  $C_s$  が小さければ窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  は大きくなるものと考えられる。

なお、Fig.2-31~2-36 中の記号は以下のとおりである。

$\alpha$  : bcc-Fe,  $\gamma$  : fcc-Fe,  $\theta$  : Fe<sub>3</sub>C,  $\varepsilon$  : Fe<sub>3</sub>N,  $\gamma''$  : Fe<sub>4</sub>N, L : Liquid

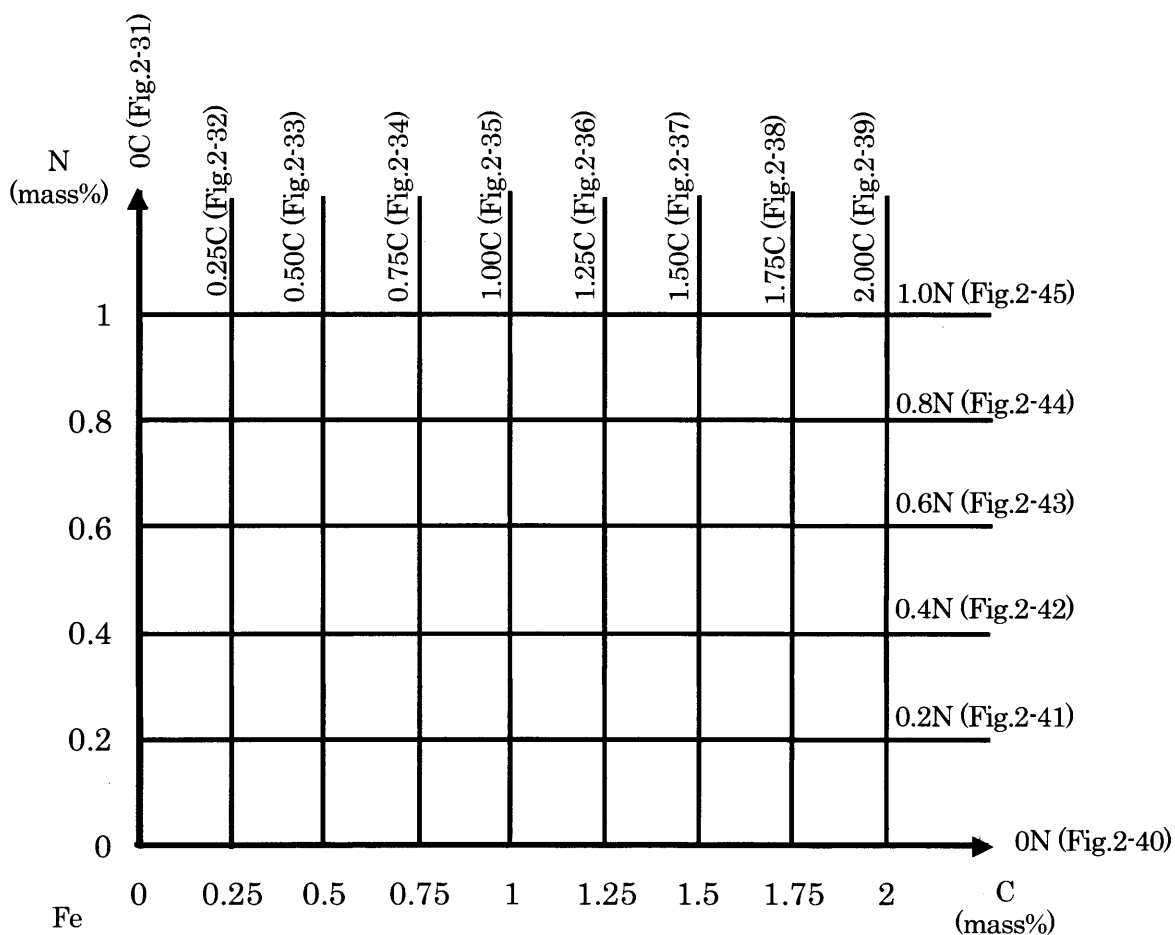


Fig. 2-30 Matrix of equilibrium diagrams.

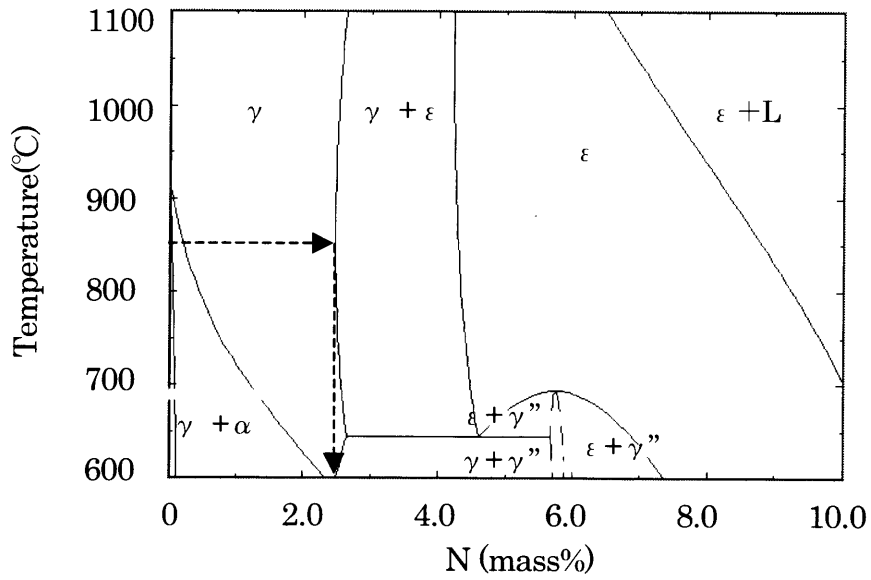


Fig. 2-31 Equilibrium diagrams (0mass%C-N-Fe).

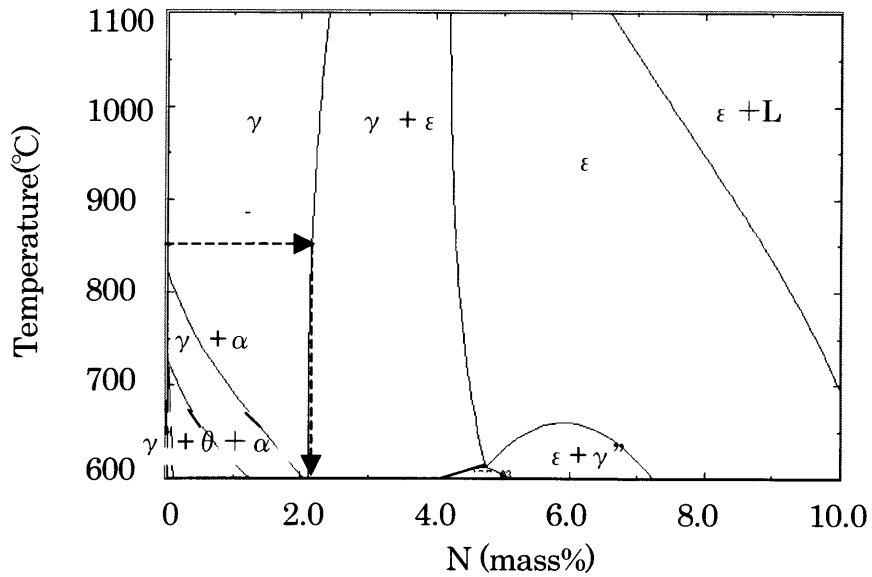


Fig. 2-32 Equilibrium diagrams (0.25mass%C-N-Fe).

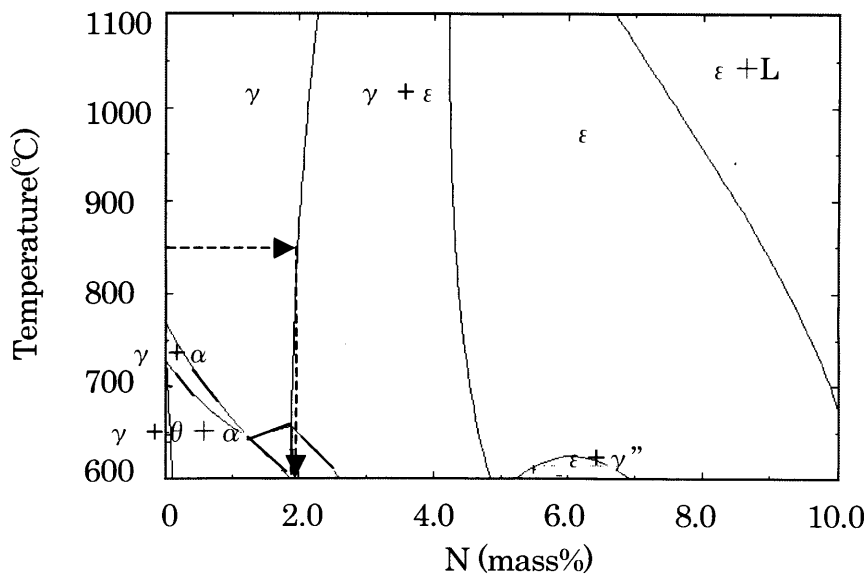


Fig. 2-33 Equilibrium diagrams (0.50mass%C-N-Fe).

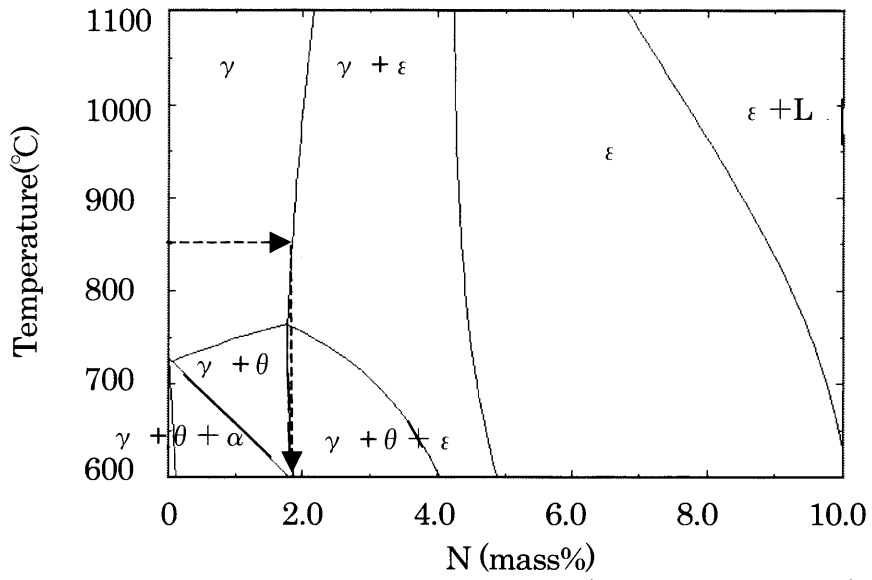


Fig. 2-34 Equilibrium diagrams (0.75mass%C-N-Fe).

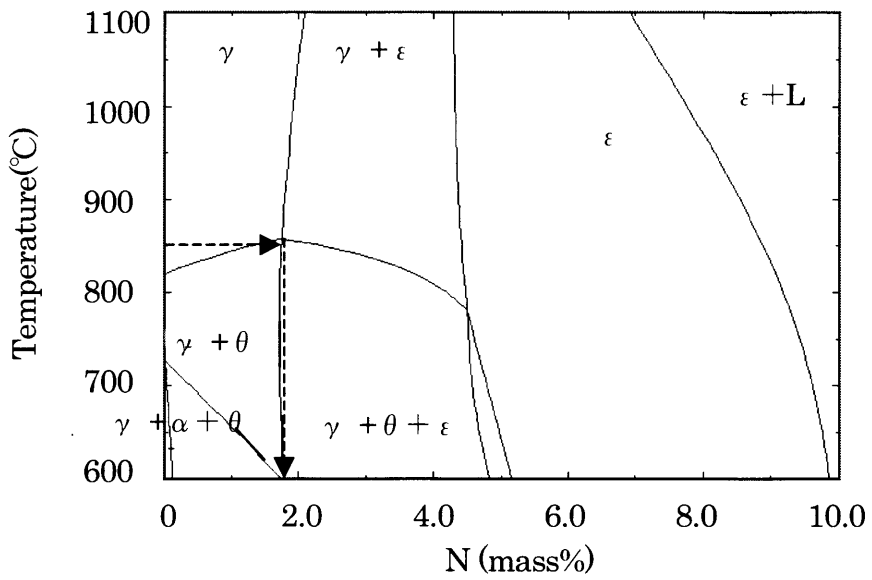


Fig. 2-35 Equilibrium diagrams (1.00mass%C-N-Fe).

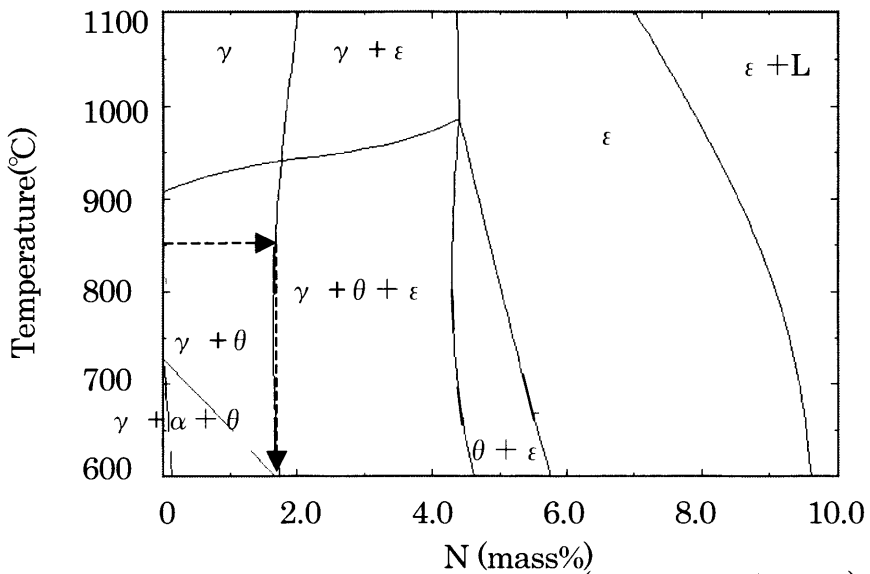


Fig. 2-36 Equilibrium diagrams (1.25mass%C-N-Fe).



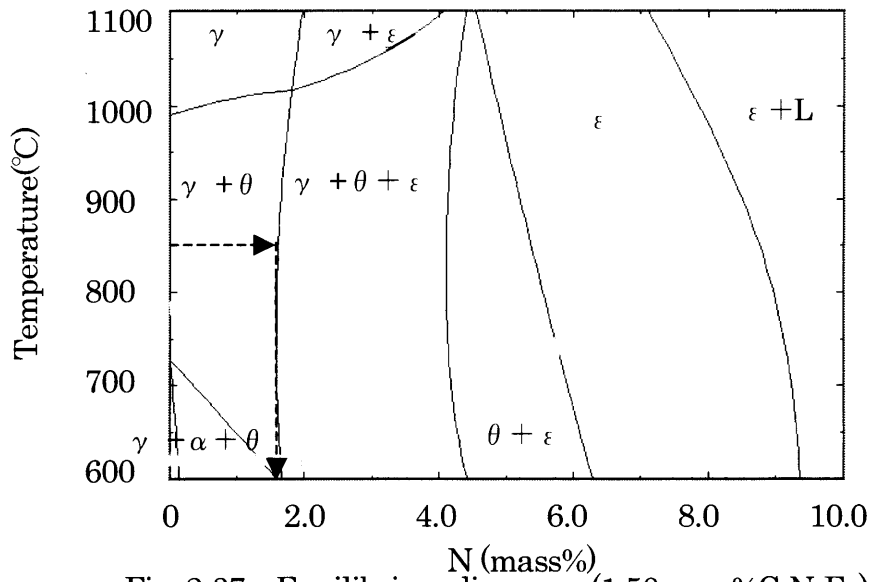


Fig. 2-37 Equilibrium diagrams (1.50mass%C-N-Fe).

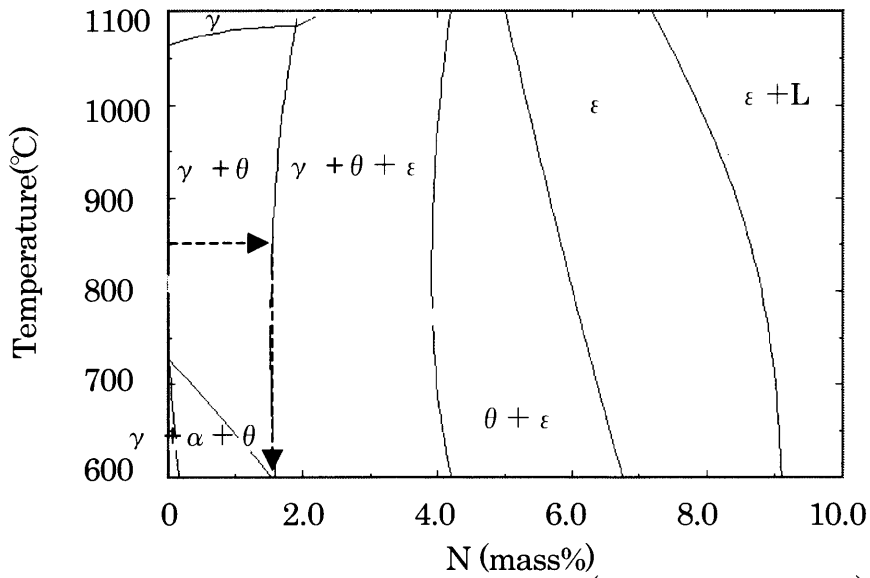


Fig. 2-38 Equilibrium diagrams (1.75mass%C-N-Fe).

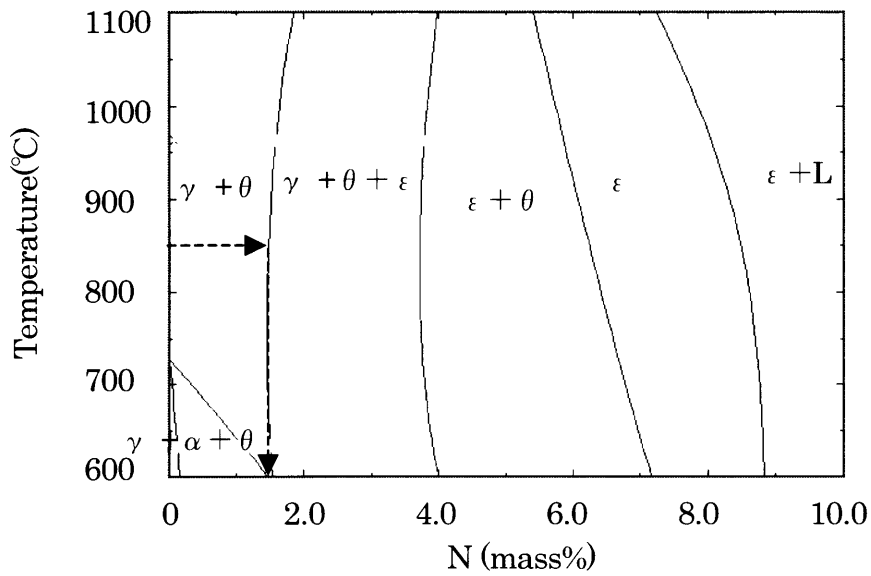


Fig. 2-39 Equilibrium diagrams (2.00mass%C-N-Fe).

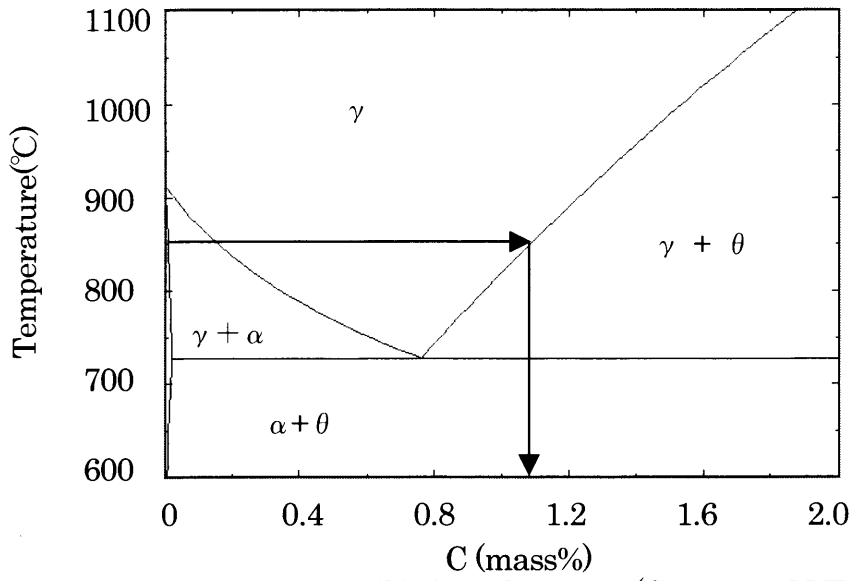


Fig. 2-40 Equilibrium diagrams (C-0mass%N-Fe).

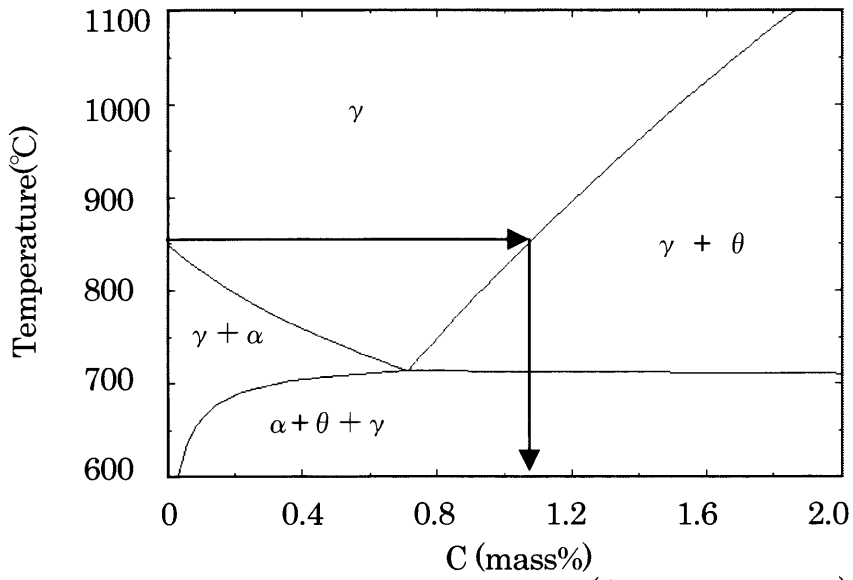


Fig. 2-41 Equilibrium diagrams (C-0.2mass%N-Fe).

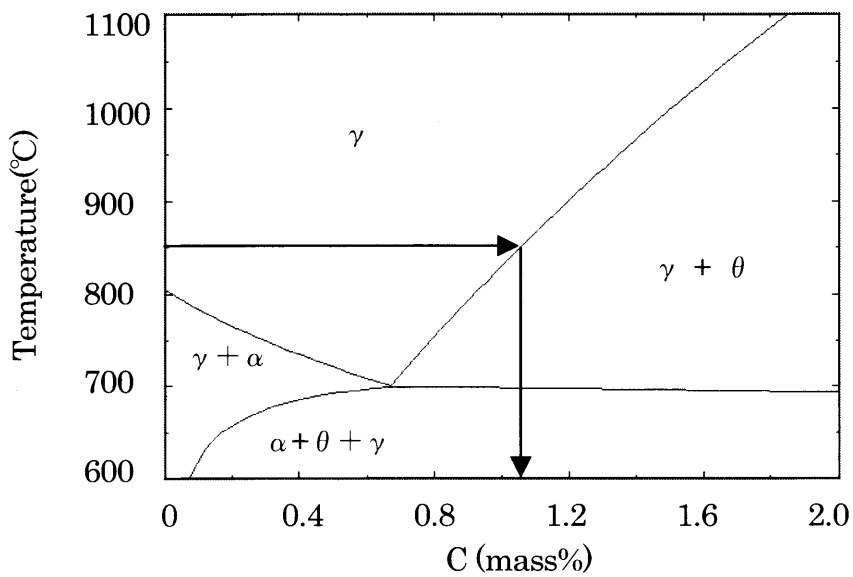


Fig. 2-42 Equilibrium diagrams (C-0.4mass%N-Fe).

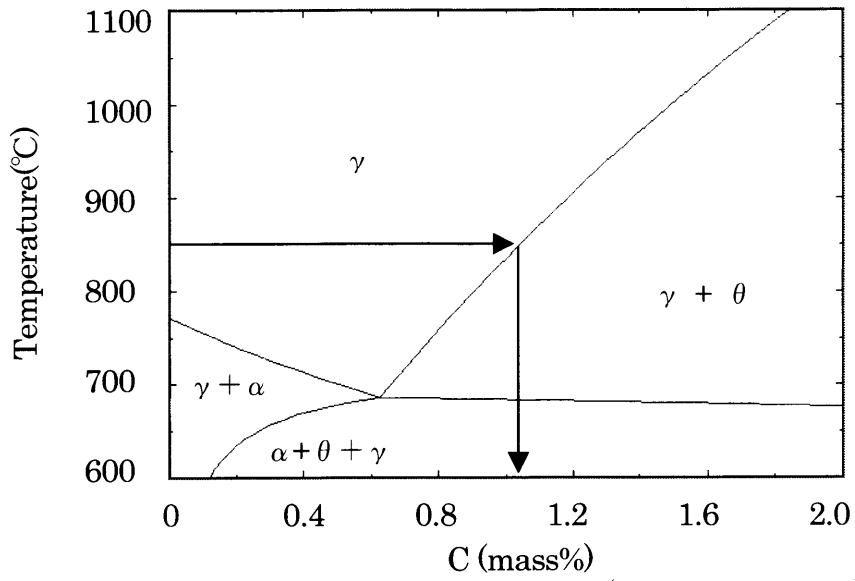


Fig. 2-43 Equilibrium diagrams (C-0.6mass%N-Fe).

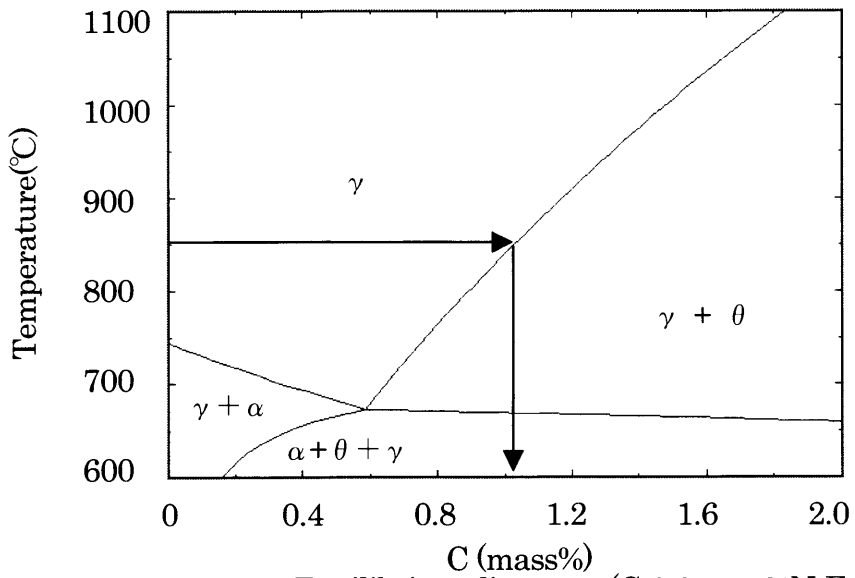


Fig. 2-44 Equilibrium diagrams (C-0.8mass%N-Fe).

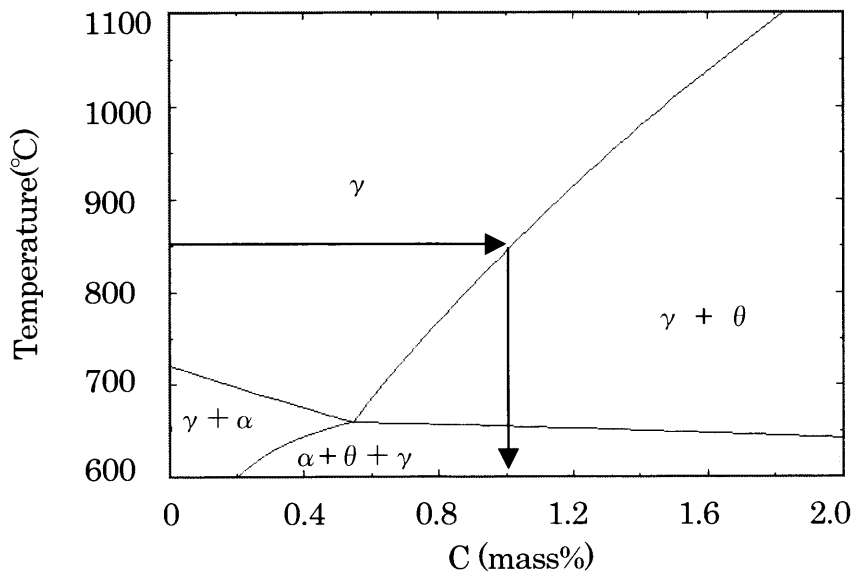


Fig. 2-45 Equilibrium diagrams (C-0.8mass%N-Fe).

炭素ポテンシャル $C_G$ は炭素の活量 $a_C$ と炭素の固溶限濃度 $A_{SC}$ の積で表される<sup>5)</sup>が、その説明をここで追加する。

炭素の固溶限濃度 $A_{SC}$ は、ヘンリー基準の活量係数 $f_C$ の逆数であると言える。すなわち $A_{SC}$ が大きくなれば $f_C$ が小さくなって理想溶液に近づき、 $A_{SC}$ が小さくなれば $f_C$ が大きくなって理想溶液から遠ざかる。この概念図を Fig.2-46 に示す。炭素ポテンシャル $C_G$ は $\gamma$ -Fe 中の炭素濃度のことであるからヘンリーの法則<sup>16)</sup>((2-7)式)と(2-8)式より、 $C_G$ は炭素の活量 $a_C$ と炭素固溶限濃度 $A_{SC}$ の積と等しくなる。

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad (2-7)$$

ここで、 $a_i$  : 成分iの活量、 $f_i$  : 成分iの活量係数、 $x_i$  : 成分iの質量分率

$$C_G = x_C = \frac{a_C}{f_C} = a_C \cdot A_{SC} \quad (2-8)$$

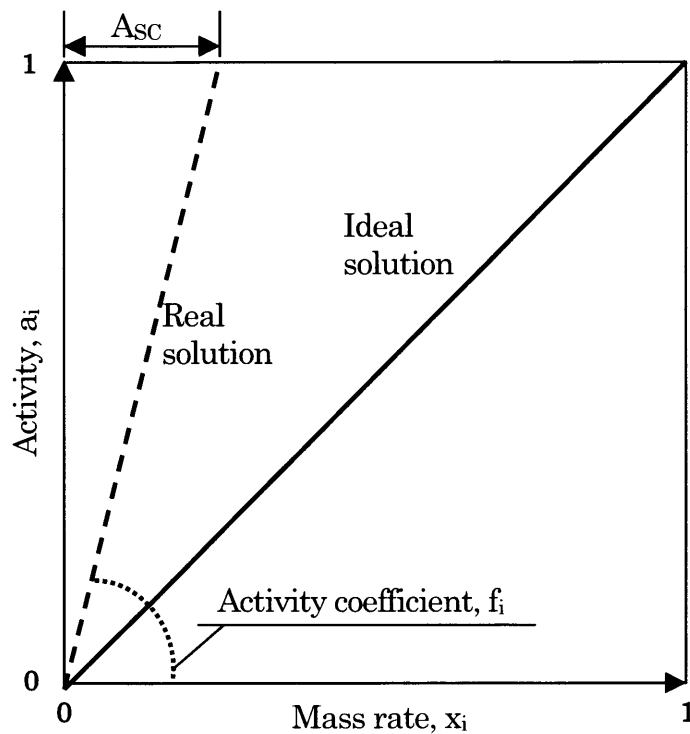


Fig. 2-46 Concept figure of Henry's law.

## 2. 6 結言

本章ではバッチ型熱処理炉を用いた実験により、浸炭窒化処理時の窒素侵入挙動の解明を試みた。

その結果を以下にまとめる。

- 1)炭素の活量 $a_c$ 、浸炭窒化処理時間が一定の場合、上限はあるものの、窒素侵入量はベースガス流量や試験片表面積によらず、未分解 $\text{NH}_3$ 分圧に比例し、 $\text{H}_2$ 分圧の1.5乗にほぼ反比例することが分かった。したがって窒素の入り易さは過共析鋼の高温2相域の浸炭窒化において $[P_{\text{NH}_3}]/[P_{\text{H}_2}]^{1.5}$ に比例すると言える。
- 2)浸炭窒化処理時の表面窒素濃度が平衡濃度に到達するには、ある程度の時間を要することが分かった。したがって窒素侵入速度は、炭素侵入速度と同形の物質移動式で表しても問題ないと考えられる。
- 3)浸炭窒化処理中の炭素の活量は窒素侵入に影響を及ぼし、炭素の活量が小さいほど窒素侵入量が増加することが分かった。この原因は炭素の活量が小さいほど、窒素濃度の飽和値(析出物と母地の平均窒素濃度の最大値)が上昇するためであると考えられる。
- 4)過共析鋼の浸炭窒化処理を高温2相域で実施する場合、析出物の消失を防ぎつつ煤の発生を防ぐためには、炭素の活量 $a_c$ を0.9~0.95程度にして実施することが望ましい。

## 2. 7 文献

- 1)市井一男, 窒化处理の基礎と窒化系処理, 熱処理, 45 卷, 5 号, (2005), p.268
- 2)H.Kurabe, Some Behaviors of Ammonia Gas in Carbonitriding, vol.59, (1973), p.1251
- 3)原泰三, 熱処理炉の設計と実際 改訂第 2 版, 新日本鑄鍛造出版会, (2005), p.118
- 4)化学工学便覧, 化学工学協会編, 丸善, (1950), p.64
- 5)内藤武志, 浸炭焼入の実際 第 2 版, 日刊工業新聞社, (1999), p.11
- 6)R.Collin, S.Gunnarson, and D.Thulin, Influence of Reaction Rate on Gas Carburizing of Steel in a CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> Atmosphere, Journal of The Iron and Steel Institute, (1972), p.777
- 7)成田匠吾, 横瀬敬二, 浸炭窒化した各種肌焼入鋼の表面窒素濃度に及ぼす窒化ポテンシャルの影響, 日本熱処理技術協会第 61 回講演大会予稿集, (2005), p.5
- 8)M. -J. Hu, J. -S. Pan, Y. -J. Li., and D. Ruan, Mathematical Modelling and Computer Simulation of Nitriding, Material Science and Technology, vol.16, (2000), p.547
- 9)E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers, Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding, Surface Engineering, vol.13, No.6, (1997), p.483
- 10)F.Neumann and U.Wyss, Thermodynamische Grundlagen zum indirekten Messen des C-Pegels, T.T.M., Vol.49, No.4, (1994), p.225
- 11)西山善次, マルテンサイト変態 基礎編, 丸善, (1971), p.119
- 12)E. J. Mittemeijer and J. T. Slycke, Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon Imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres, Surface Engineering, vol.12, No.2, (1996), p.152
- 13)横瀬敬二, 雪竹克也, 進化する浸炭技術, 熱処理, 44 卷, 4 号, (2004), p.281
- 14)加藤雅治, 入門転位論, 裳華房, (1999), p.143

15)高木節雄, 津崎兼彰, 材料組織学, 朝倉書店, (2000), p.106

16)日本金属学会, 金属便覧 改訂 6 版, 丸善, (2000), p.7

## 第3章 SUJ2の浸炭窒化処理時の窒素濃度分布予測式構築

### 3.1 緒言

本章では過共析鋼の高温2相域での浸炭窒化処理において、鋼中窒素濃度分布を予測するための式を提案する。

第1章3項で述べたように、従来の品質検査方法は定性的に窒化処理が実施されていることを保証するものであり、浸炭窒化処理にとって最も重要な窒素濃度を定量的に保証することはできない。また、これら検査項目の値は窒素濃度以外によっても変動するため、出荷の可否の閾値が曖昧になるという欠点もある。最も直接的で信頼性が高いEPMA分析での窒素濃度測定は、工数が膨大になるために実用性はない。

そこで本研究では第2章の研究で明らかにした窒素侵入の挙動を基にして、浸炭窒化処理中の雰囲気組成から、鋼中の窒素濃度分布を高い精度で予測するための式を構築することにした。これを用いれば従来の品質検査方法の問題点が解消され、検査方法を簡略化することによる工数の削減が望め、また、製品の窒素濃度分布を間接的に保証することも可能になる。

### 3.2 窒素濃度分布予測式の構築

2節では窒素濃度分布の予測式を導出し、式中の未知数を実験結果から算出する。

#### 3.2.1 予測式の導出と未知数

第2章5節で述べた様に、窒素の侵入速度が炭素の侵入速度式((3-1)式)と同形で表される場合、窒素の侵入速度式は(3-2)式で表される。 $A_{SN}$  (窒素濃度の飽和値)に実験によって求めた近似式の(2-6)式を代入すると、(3-2)式は(3-3)式になる。

$$q_C = \beta_C (a_C \cdot A_{SC} - C_S) \quad (3-1)$$



$q_C$  : 炭素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s)、 $\beta_C$  : 炭素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s)、

$a_C$  : 炭素の活量、 $A_{SC}$  : 炭素の固溶限濃度(重量比率)

$$q_N = \beta_N (a_N^* \cdot A_{SN} - N_S) \quad (3-2)$$

$q_N$  : 窒素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s)、 $\beta_N$  : 窒素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s)、

$a_N^*$  : 窒素の活量に相当する変数、 $A_{SN}$  : 窒素濃度の飽和値 (重量比率)

$$[A_{SN}] = \frac{-1.44 \cdot a_C + 2.23}{100} \quad (2-6)$$

$$q_N = \beta_N \left( a_N^* \cdot \frac{(2.23 - 1.44 \cdot a_C)}{100} - N_S \right) \quad (3-3)$$

第2章4節の結果より、浸炭窒化処理の窒化は(2-4)式で表される平衡反応であると考えられるため、(2-4)式を変形して(3-3)式に代入すると(3-4)式が得られる。なお、窒化は浸炭の様に煤の発生がないため、 $a_N^*$  が計算上1を超える範囲で処理を行っても実用上問題ない。

$$K_X = \frac{[P_{NH_3}]}{a_N^* \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \quad (2-4)$$

ここで、 $K_X$  : 窒化の平衡定数

$$q_N = \beta_N \left( \frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot \frac{(2.23 - 1.44 \cdot a_C)}{100} - N_S \right) \quad (3-4)$$

$a_C$  は(2-1)式で表され、この平衡定数  $K_1$  は浸炭窒化処理の加熱温度 850℃で 14.09 と計算される

ため、(3-4)式を整理すると(3-5)式になる。

$$a_C = \frac{[P_{CO}]^2}{K_1 \cdot [P_{CO_2}]} \quad (2-1)$$

$$q_N = \beta_N \left( \frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot \left( 0.0223 - 1.022 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[P_{CO}]^2}{[P_{CO_2}]} \right) - N_S \right) \quad (3-5)$$

(3-5)式中の $P_{NH_3}, P_{H_2}, P_{CO}, P_{CO_2}$ は浸炭窒化処理中の雰囲気調査によって管理可能な変数である。後述する様に被処理材の最表面の窒素濃度 $N_S$ は、初期濃度が0なので逐次計算によって求まる。したがって(3-5)式右辺の未知数は $\beta_N, K_X$ の2個である。

鋼中に侵入した窒素の濃度分布の形状は、炭素の場合と同様にガウスのエラー関数に従うものと仮定する。それは(3-6)式で表される。

$$N = N_S \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t_i}} \right) \right\} \quad (3-6)$$

ここで、 $N$  : 位置 $x$ における窒素濃度(重量比率)、 $N_S$  : 被処理材の最表面の窒素濃度(重量比率)、 $x$  : 被処理材の表面からの距離(mm)、 $D$  : 拡散係数(mm<sup>2</sup>/s)、 $t_i$  : 浸炭窒化処理時間(s) である。

(3-6)式右辺の拡散係数 $D$ は未知数であり、窒素と同じ侵入元素である炭素の拡散係数は濃度依存性を有する。温度を一定とし、Gray<sup>2)</sup>が求めた炭素の拡散係数の炭素濃度依存性を表す式を変形すると、炭素の拡散係数は(3-7)式の形で表される。

$$D = A' \exp(B' \cdot C) \quad (3-7)$$

ここで、 $A', B'$  : 定数、 $C$  : 炭素濃度(重量比率)である。

窒素の拡散係数も同じ濃度依存性を有すると仮定し、(3-6)式を(3-8)式に変形する。

$$N = N_S \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{A' \exp(B' \cdot N) \cdot t_i}} \right) \right\} \quad (3-8)$$

ここで、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)である。

したがって鋼中の窒素濃度分布を表す(3-8)式の未知数は、拡散係数に含まれる未知数 $A', B'$ の2

個である。

(3-4)式の時間積分は雰囲気から鋼に侵入した窒素量を表し、(3-8)式の深さ方向の積分値に被処理材の比重を乗じた値は鋼が受け取った窒素量を表すため、これらは等号で結び付けられる。すなわち、窒素侵入量は(3-9)式で表される。

$$Q_t = \int_0^{t_i} q_N dt = \rho \int_0^{\infty} N dx \quad (3-9)$$

ここで、 $Q_t$  : 処理時間  $t_i$  (s)における窒素侵入量(g/mm<sup>2</sup>)、 $\rho$  : 鉄の比重( $7.85 \times 10^{-3}$ g/mm<sup>3</sup>)

$\infty$  : 窒素濃度が事実上無くなる深さ(mm)である。

(3-9)式を(3-5)式、(3-8)式の右辺で表すと(3-10)式となる。(3-10)式中の未知数は $\beta_N, K_X, A', B'$ の4個である。

$$\int_0^{t_i} \beta_N \left( \frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot \left( 0.0223 - 1.022 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[P_{CO}]^2}{[P_{CO_2}]} \right) - N_s \right) dt = \rho \int_0^{\infty} N_s \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{A' \exp(B' \cdot N) \cdot t_i}} \right) \right\} dx \quad (3-10)$$

浸炭窒化処理開始時 $t_i=0$ sでの表面窒素濃度 $N_s$ は0である。今、逐次計算する時間刻みを例えば1sとした時、(3-10)式左辺の積分値から0~1s間に侵入した窒素量を求めることができる。右辺はこれに等しいので $t_i=1$ sの時の表面窒素濃度 $N_s$ が定まる。これを再び左辺の $N_s$ に代入すれば、左辺より1~2s間に侵入した窒素量を求めることができる。更に右辺は0~2s間に侵入した窒素量と等しいため、 $t_i=2$ sの時の表面窒素濃度 $N_s$ を求めることができる。これを必要な浸炭窒化処理

時間まで繰り返し実施すれば、その時の表面窒素濃度  $N_s$  が求まり、右辺は鋼中窒素濃度分布になる。拡散係数が窒素濃度によって変化するため、右辺の拡散係数は例えば一つ前の時間刻みにおける窒素濃度を後述の(3-19)式に代入して求めた値を用いる。また、窒素の拡散の微分方程式((3-11)式参照)は非定常熱伝導問題の基礎微分方程式<sup>3)</sup>と同形状であり、窒素の物質移動を表す式((1-3)式)は熱伝達の境界条件<sup>3)</sup>と同形状であるため、非定常熱伝導問題を扱うことのできるプログラムを用いて解くことも可能である。

但し、この様に求められる窒素濃度分布の予測値は表面窒素濃度が窒素濃度の飽和値に到達していない場合である。表面窒素濃度が窒素濃度の飽和値に到達した以降は、窒素の侵入は鋼中窒素の拡散によって律速される。そのため、表面窒素濃度が窒素濃度の飽和値に到達した時点で表面窒素濃度を飽和値に固定し、その時点での窒素濃度分布を初期分布として(3-11)式を解き、窒素濃度分布を求めることになる。

$$D \cdot \rho \frac{d^2 N}{dx^2} - \rho \cdot \frac{dN}{dt} = 0 \quad (3-11)$$

$D$  : 拡散係数(mm<sup>2</sup>/s)、 $x$  : 被処理材の表面からの距離(mm)、

$N$  : 位置  $x$  における窒素濃度(重量比率)、 $t$  : 浸炭窒化処理時間(s)、

$\rho$  : 鉄の比重( $7.85 \times 10^{-3}$ g/mm<sup>3</sup>)

$$q_N = \beta_N (N_G - N_s) \quad (1-3)$$

$q_N$  : 窒素侵入速度(g/mm<sup>2</sup>s)、 $\beta_N$  : 窒素移行係数(g/mm<sup>2</sup>s)、

$N_G$  : 窒素ポテンシャル(重量比率)、

$N_s$  : 被処理材の最表面の窒素濃度(重量比率)

非定常熱伝導問題を扱うことのできるプログラムは、そのソースコードも公開されている<sup>3)</sup>。但し、参考文献<sup>3)</sup>のソースコードは温度によって変化する熱伝導率を考慮できないため、その部分はサブルーチンとして追加する必要がある。

以上の様に(3-10)式中の未知数 $\beta_N, K_X, A', B'$ が既知になれば雰囲気中の $P_{NH_3}, P_{H_2}, P_{CO}, P_{CO_2}$ を調査、管理することにより鋼中窒素濃度分布を予測することが可能である。

### 3. 2. 2 未知数の算出

2項では(3-10)式中の未知数を実験結果から算出する。未知数算出のための実験結果は全て第2章で得たものを使用した。

#### 3. 2. 2. 1 窒素移行係数 $\beta_N$ の算出

第2章3節の実験結果によれば、炭素の活量に相当する変数 $a_C^*$ が一定であればCO分圧、N<sub>2</sub>分圧は窒素侵入量に大きな影響を与えない。また多段階反応の炭素侵入とは違って、鋼への窒素侵入に寄与する反応式は(2-4)式のみであると考えられるため、窒素の移行係数 $\beta_N$ は雰囲気によらない可能性がある。本研究では窒素の移行係数 $\beta_N$ を実験的に求めた。

$$K_X = \frac{[P_{NH_3}]}{a_N^* \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \quad (2-4)$$

未分解NH<sub>3</sub>分圧、H<sub>2</sub>分圧、 $a_C^*$ が等しい条件下では、(3-10)式中の $\frac{[P_{NH_3}]}{K_X \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot A_{SN}$ は一定値

になる。窒素濃度分布のEPMA分析結果を用いれば窒素侵入速度 $q_N$  (g/mm<sup>2</sup>s)、表面窒素濃度 $N_S$  (重量比率)を実験的に求められるため、未分解NH<sub>3</sub>分圧、H<sub>2</sub>分圧、 $a_C^*$ が等しく、且つ、浸炭室

化処理時間が違う実験条件であれば $\beta_N$ を算出することが可能である。但し、表面窒素濃度 $N_s$ は窒素濃度の飽和値 $A_{SN}$ に到達した以降は変化しないため、飽和値に到達する以前の実験結果を用いる必要がある。本研究で $\beta_N$ の算出に用いることができ、且つ、実用上あり得る浸炭窒化処理雰囲気での実験条件は実験番号 4-1)と 4-2)の組み合わせ、4-3)と 4-4)の組み合わせ、4-5)と 4-6)の組み合わせの3組である。

実験番号 4-1), 4-2)の実験結果から求めた $\beta_N$ は $1.72 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s)、実験番号 4-3), 4-4)の実験結果から求めた $\beta_N$ は $1.88 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s)、実験番号 4-5), 4-6)の実験結果から求めた $\beta_N$ は $1.61 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s)であり、雰囲気を変化しても窒素移行係数 $\beta_N$ はあまり変化しなかった。従って本研究の範囲では窒素の移行係数 $\beta_N$ はほぼ一定であるとし、これらの平均値より $\beta_N$ は $1.7 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s)とすることにした。

### 3. 2. 2. 2 平衡定数 $K_X$ の算出

NH<sub>3</sub>と純鉄の平衡反応(1-3)式参照)を表す自由エネルギー差は、NH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0$ <sup>4)</sup>、およびNと $\gamma$ -Feの自由エネルギーを表す文献値<sup>5)</sup>より(3-12)式で表すことができる。(3-12), (3-13)式より850°C下での平衡定数 $K$ を求めると0.018と計算される。

$$\Delta G_T^0 = -38136 - (-67.263) \cdot T \quad (3-12)$$

ここで、 $T$  : 絶対温度(K)、 $\Delta G_T^0$ の単位はJ/mol

$$K = \exp(-\Delta G / RT) \quad (3-13)$$

ここで、 $R$  : ガス定数(8.31441J/(mol · K))

(3-12)式は純鉄においてのものであるが、成田らの研究結果にある様に合金鋼は化学成分による局所的な平衡反応を考慮しなければ実際の値と乖離する<sup>6)</sup>。したがって本研究では平衡定数を未知

数とし、SUJ2の浸炭窒化処理の実験結果から求めることにした。

$P_{NH_3}, P_{H_2}, P_{CO}, P_{CO_2}$  が既知の場合において、上述で求めた窒素移行係数  $\beta_N$  の値と EPMA 分析結果から求めた表面窒素濃度  $N_S$ 、窒素侵入速度  $q_N$  の実測値を(3-5)式に代入すれば、未知数  $K_X$  を算出することができる。但し、表面窒素濃度  $N_S$  は窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  に到達した以降は変化しないため、飽和値に到達する以前の実験結果を用いる必要がある。本研究での  $K_X$  の算出には、未分解  $NH_3$  分圧、 $H_2$  分圧、 $a_C^*$  が等しく、且つ、異なった浸炭窒化処理時間の実験条件がある実験番号 4-1)~4-6) の実験結果を用いた。

各実験条件(Table 2-5 参照)、および実験結果(Fig.2-15、2-16 参照)を(3-5)式に代入して  $K_X$  を求めた。その結果を Table 3-1 に示す。若干のばらつきはあるものの大きな差は生じておらず、その平均値は約 0.006 であった。したがって本研究での  $K_X$  の値は 0.006 とした。

ここで求めた  $K_X$  の値は上述した  $NH_3$  と純鉄の平衡定数  $K$  の 1/3 である。平衡定数が小さいことは同じ雰囲気下において窒素が侵入し易くなることを表している。SUJ2 の浸炭窒化処理は  $NH_3$  と純鉄の平衡反応よりも窒素が入り易くなっているものと考えられる。

Table 3-1 Equilibrium constant  $K_X$ .

Experimental Number	Surface nitrogen concentration (mass%)	Nitrogen penetration content ( $10^{-6}g/mm^2$ )	$K_X$
4-1)	0.458	1.97	0.0062
4-2)	0.696	3.82	0.0063
4-3)	0.369	2.28	0.0044
4-4)	0.467	3.65	0.0045
4-5)	0.495	3.25	0.0057
4-6)	0.597	5.76	0.0057

### 3. 2. 2. 3 拡散係数 $D$ の算出

純鉄中の窒素の拡散係数は金属データブック<sup>7)</sup>等に示されている。しかし窒素の拡散係数も化学成分や炭素の影響を強く受けるため、改めて実験的に求めることにした。

鋼中の合金元素の拡散係数は温度上昇によって指数関数的に上昇し、(3-14)式で表される<sup>8)</sup>ことが知られている。

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3-14)$$

ここで、 $D_0$  : 振動数項、 $Q$  : 活性化エネルギー、 $T$  : 絶対温度(K)、

$R$  : ガス定数(8.31441J/(mol・K))

Wells らは浸炭処理時の炭素の拡散係数を調査し、拡散係数が炭素濃度によって変化することを見出した<sup>1)</sup>。炭素濃度が増加する程、振動数項  $D_0$ 、活性化エネルギー  $Q$  が共に低下し、 $Q$  の低下によって炭素濃度が高くなるほど拡散係数が上昇するという結果を得ている。この Wells らの実験結果を Gray ら<sup>2)</sup>が(3-15)式で表した。

$$D = A(C) \cdot \exp\left(\frac{-(37000 - 6600 \cdot C)}{RT}\right) \quad (3-15)$$

ここで、 $A(C)$  : 振動数項の炭素濃度の関数、 $C$  : 炭素濃度(mass%)、 $Q$  : 活性化エネルギー、

$R$  : ガス定数(34.18cal/(mol・K))

炭素濃度の上昇に伴って活性化エネルギーは線形に低下している。

Gray らは Wells らの研究の追加実験を行い、振動数項  $D_0$  に相当する  $A(C)$  の炭素濃度依存性が(3-16)式で表されることを明らかにした<sup>2)</sup>。

$$A(C) = 0.47 \cdot \exp(-1.6 \cdot C) \quad (3-16)$$



鋼中の炭素の拡散係数は、(3-15)、(3-16)式をまとめて(3-17)式で表される。

$$D = 0.47 \cdot \exp(-1.6 \cdot C) \cdot \exp\left(\frac{-(37000 - 6600 \cdot C)}{RT}\right) \quad (3-17)$$

振動数項  $D_0$  と活性化エネルギー  $Q$  の炭素濃度依存性について、(3-17)式を未知数  $A, B, E, F$  を用いて表すと(3-18)式になる。

$$D = A \cdot \exp(B \cdot C) \cdot \exp\left(\frac{-(E - F \cdot C)}{RT}\right) \quad (3-18)$$

温度が一定である場合、(3-18)式は未知数  $A', B'$  を用いて(3-7)式の形に変形できる。

$$D = A' \cdot \exp(B' \cdot C) \quad (3-7)$$

ここで、 $A' = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ ,  $B' = B + \frac{F}{RT}$ ,  $C$  : 炭素濃度(重量比率)

窒素は炭素と同様に  $\gamma$ -Fe 中の八面体位置に侵入する侵入原子であり、 $\gamma$ -Fe 中の原子半径も類似している<sup>9)</sup>ことから、鋼中の窒素の拡散係数も(3-18)式と同形状であらわされるものと考えられる。本研究では浸炭窒化処理温度を 850°C一定としているため、窒素の拡散係数の窒素濃度依存性は(3-7)式と同形状の(3-19)式で表されるものと考えられる。

$$D = A' \cdot \exp(B' \cdot N) \quad (3-19)$$

ここで、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)である。

そこで(3-11)式の拡散方程式を数値解析的に解き、窒素濃度分布の実測値に合致する様に未知数  $A', B'$  を決定する。拡散係数の算出に用いる実験結果には未分解  $\text{NH}_3$  分圧、 $\text{H}_2$  分圧、 $a_C^*$  が等しく、且つ、表面窒素濃度  $N_s$  が窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  に到達した後の窒素濃度分布の変化が分かるもの、すなわち、窒素侵入が鋼中の窒素の拡散によって律速しているものを用いる方が容易である。そこ

で本研究では未知数  $A', B'$  の算出に実験番号 4-7), 4-8)の結果を用いた。実験番号 4-7), 4-8)の表面窒素濃度はともに約 0.8mass%であり、処理時間  $t_i = 4500\text{s}$ (実験番号 4-7))で表面窒素濃度  $N_s$  は飽和値  $A_{SN}$  に到達し、処理時間  $t_i = 9000\text{s}$ (実験番号 4-8)までの窒素侵入量の増加は鋼中の窒素の拡散によるものと考えられる(Fig.2-15, 2-16 参照)。具体的には実験番号 4-7) の窒素濃度分布を多項式近似し、近似した窒素濃度分布を初期条件に用いた数値解析を行った。未知数  $A', B'$  をパラメータとしたパラメータスタディを行い、得られた解析結果と実験番号 4-8)(9000s 後)の窒素濃度分布実測値との差が 0.1mass%N, 0.3mass%N の位置にて最も少なくなる様に未知数  $A', B'$  を決定した。

拡散係数を(3-20)式に示す。Fig. 3-1 に多項式近似した実験番号 4-7)の窒素濃度分布、および(3-20)式の拡散係数を用いて計算した実験番号 4-8)の窒素濃度分布を示す。両者の窒素濃度分布は 0.1mass%N, 0.3mass%N の位置でよく合致しており、上に凸の変曲点を有する全体的な窒素濃度分布もよく合致している。

$$D = 6.8 \times 10^{-7} \exp(130 \cdot N) \quad (3-20)$$

ここで、 $D$  : 拡散係数(mm<sup>2</sup>/s)、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)

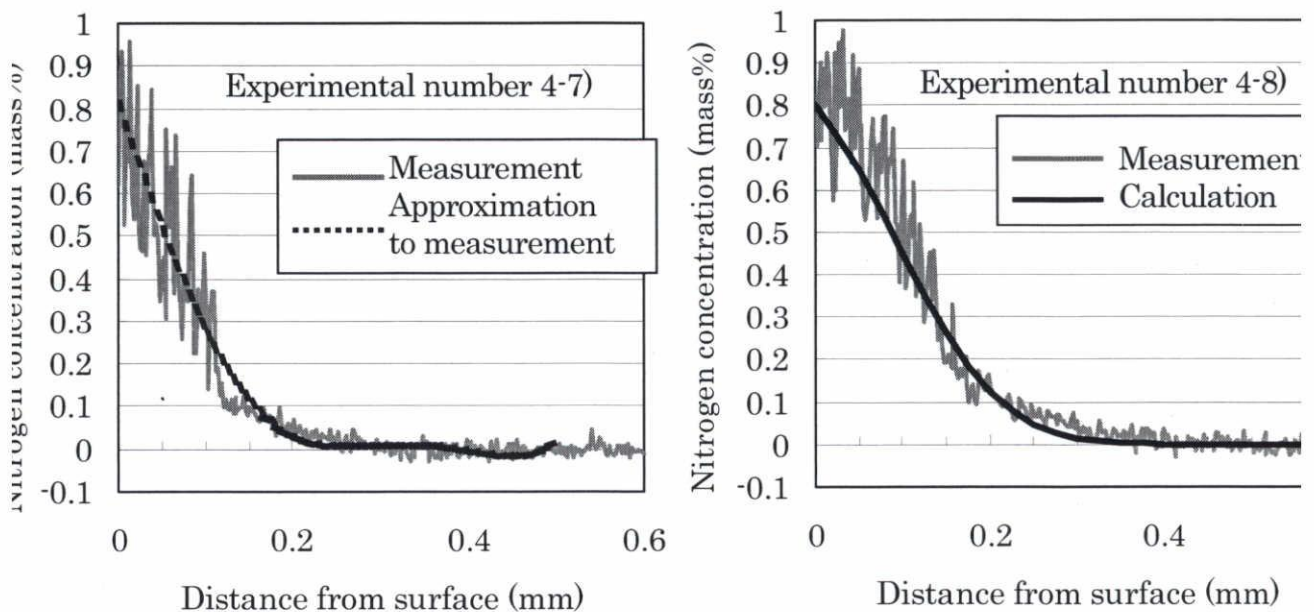


Fig. 3-1 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 4-7), 4-8).

### 3. 2. 3 窒素濃度分布予測式の決定

本章で算出した未知数の窒素移行係数  $\beta_N$ 、平衡定数  $K_X$ 、拡散係数  $D$  を(3-8)式に代入すると、(3-21)式になる。(3-21)式を用いれば2節1項で述べた方法により窒素濃度分布を予測することが可能である。

$$\int_0^{t_i} 1.7 \times 10^{-7} \cdot \left( \frac{[P_{NH_3}]}{0.006 \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot \left( 0.0223 - 1.022 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[P_{CO}]^2}{[P_{CO_2}]} \right) - N_s \right) dt = \rho \int_0^{\infty} N_s \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{6.8 \times 10^{-7} \exp(130 \cdot N) \cdot t_i}} \right) \right\} dx \quad (3-21)$$

但し、2節1項で述べた様に(3-21)式で求められる窒素濃度分布の予測値は表面窒素濃度  $N_s$  が窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  に到達するまで、すなわち、窒素侵入の律速過程が雰囲気からの窒素侵入速度である場合に適用されるものである。表面窒素濃度  $N_s$  が窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  に到達した以降は窒素侵入速度が鋼中窒素の拡散によって律速される。そのため、表面窒素濃度  $N_s$  が窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  に到達した時点で表面窒素濃度を飽和値に固定し、その時点での窒素濃度分布を初期分布として(3-11)式を解いて窒素濃度分布を求めることになる。窒素濃度の飽和値  $A_{SN}$  は(2-6)式で求めることができる。

$$[A_{SN}] = \frac{-1.44 \cdot a_c + 2.23}{100} \quad (2-6)$$

### 3. 3 窒素濃度分布予測式の適用範囲の検証

本節では実験結果と予測値との比較を行うことにより、2 節で求めた窒素濃度分布の予測式の適用範囲について検証する。比較に用いた実験結果は全て第 2 章で得たものとした。

#### 3. 3. 1 窒素侵入量での検証

窒素濃度分布の予測と実現象との大枠の整合性を確認するため、窒素侵入量の予測値と実測値を比較する。窒素侵入量の予測値は(3-21)式で得られた窒素濃度分布を深さ方向に積分することによって求めることができる。ここでの実験結果には未分解  $\text{NH}_3$  分圧を広範囲で変更した実験条件 1-1~1-16(炭素の活量に相当する変数  $a_c^*=1.03$ )、実験条件 5-15~5-22(炭素の活量  $a_c=0.94$ )のものを用いた。横軸に予測式より求めた窒素侵入量の計算値を採り、縦軸に窒素侵入量の実測値を採って比較した結果を Fig.3-2 に示す。Fig.3-2 中の点線は予測値と実測値が完全に一致した場合を示すが、予測式から求めた窒素侵入量は実測値と非常によく合致していることが確認された。(3-21)式で得られる窒素濃度分布の予測は、広範囲の未分解  $\text{NH}_3$  分圧にて実現象との整合性があると言える。

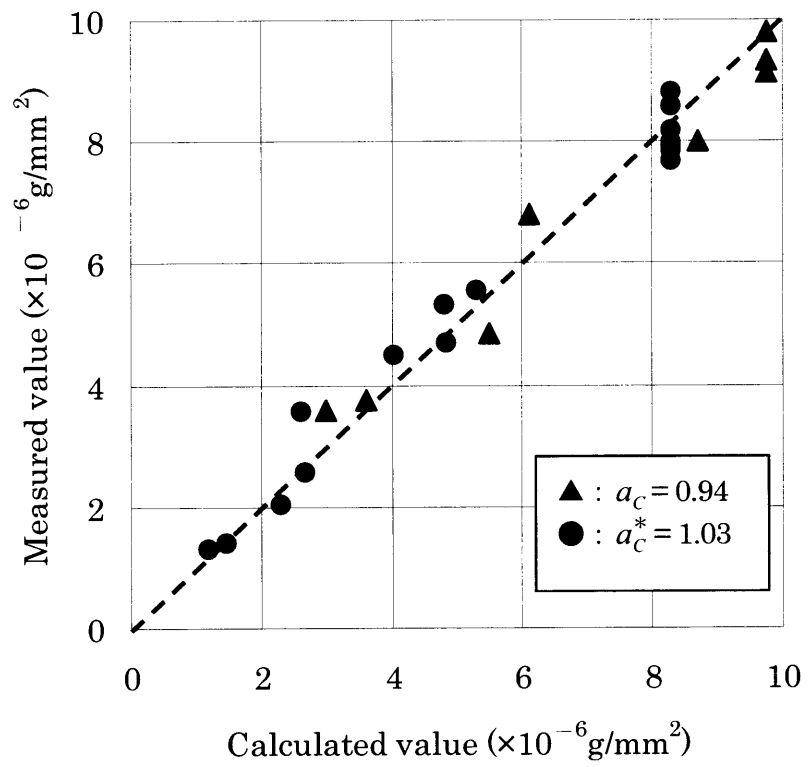


Fig. 3-2 Relationship between calculation and measurement of nitrogen penetration content.

### 3. 3. 2 窒素濃度分布での検証

EPMA 分析で得られた窒素濃度分布の実測値と、 $P_{NH_3}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{CO}$ ,  $P_{CO_2}$  の雰囲気実測値を(3-21)式に代入して予測した窒素濃度分布の比較を行う。未分解  $NH_3$  分圧、 $H_2$  分圧、炭素の活量に相当する変数  $a_C^*$ 、浸炭窒化処理時間、ベースガス流量、製品表面積の違いにより実測値と予測値の差が変動しないかを確認するため、比較する実験条件はなるべく偏りのない様を選択した。比較に用いた実験条件は、実験番号 2-2), 2-9), 3-1), 3-2), 3-3), 3-4), 3-5), 3-6), 3-7), 3-8), 4-2), 4-4), 4-8), 5-11), 5-14), 5-18) の 16 水準とした(具体的な実験条件は Table2-3~2-6 を参照)。窒素濃度分布の実測値と予測値の比較結果を Fig.3-3~3.6 に示す。

未分解  $NH_3$  分圧、 $H_2$  分圧、炭素の活量に相当する変数  $a_C^*$ 、浸炭窒化処理時間、ベースガス流量、製品表面積の違いによらず、全ての窒素濃度分布の予測値は実測値とよく合致することが確認された。本研究の実験条件の範囲は、実際に工業的に実施される高炭素鋼の浸炭窒化処理条件の範囲を十分に内包するものである。したがってこの窒素濃度分布予測式は、少なくとも実用上の浸炭窒化処理において全て適用範囲内にあると言える。

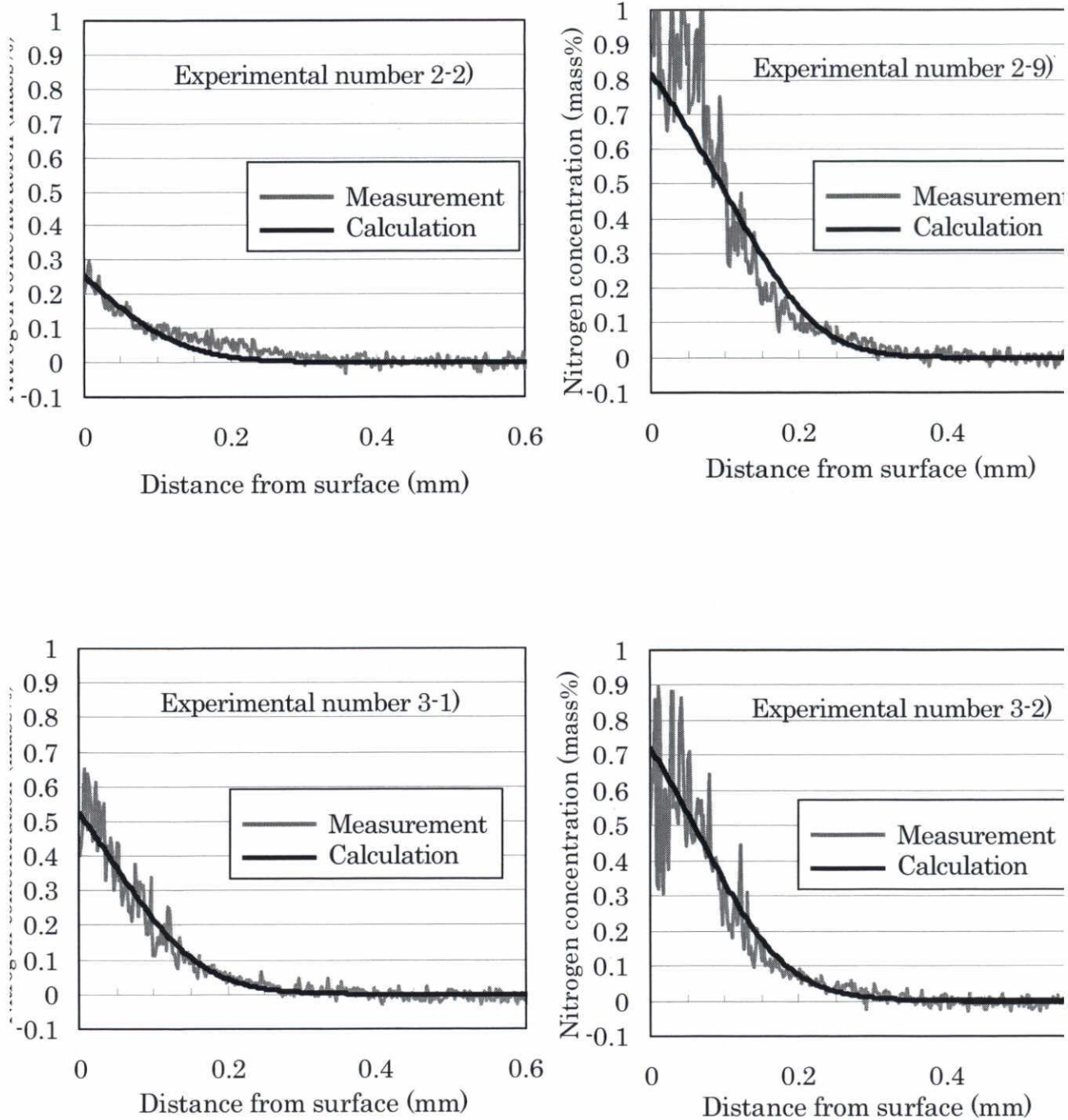


Fig. 3-3 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 2-2), 2-9), 3-1), 3-2

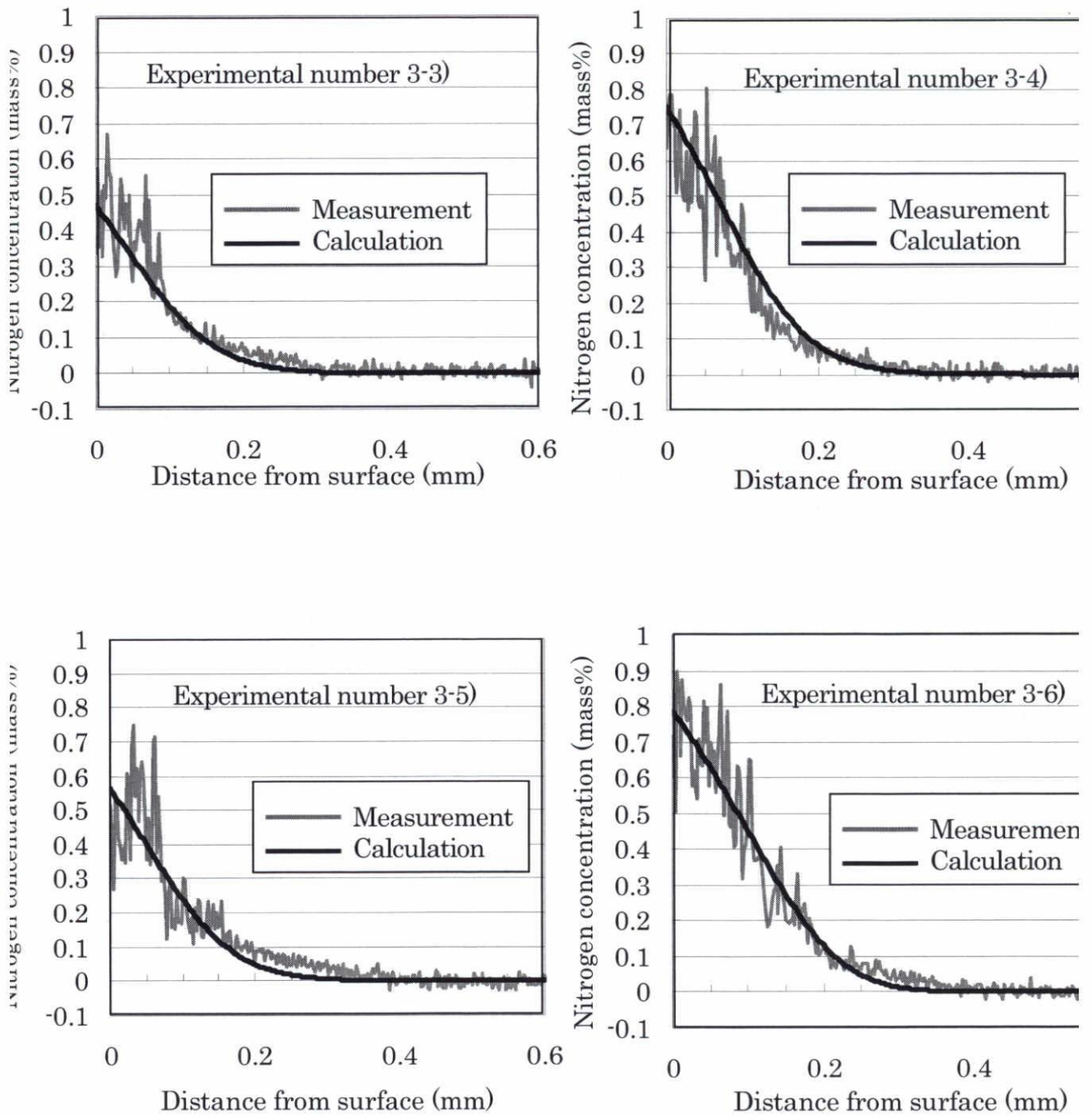


Fig. 3-4 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 3-2), 3-4), 3-5), 3-6)



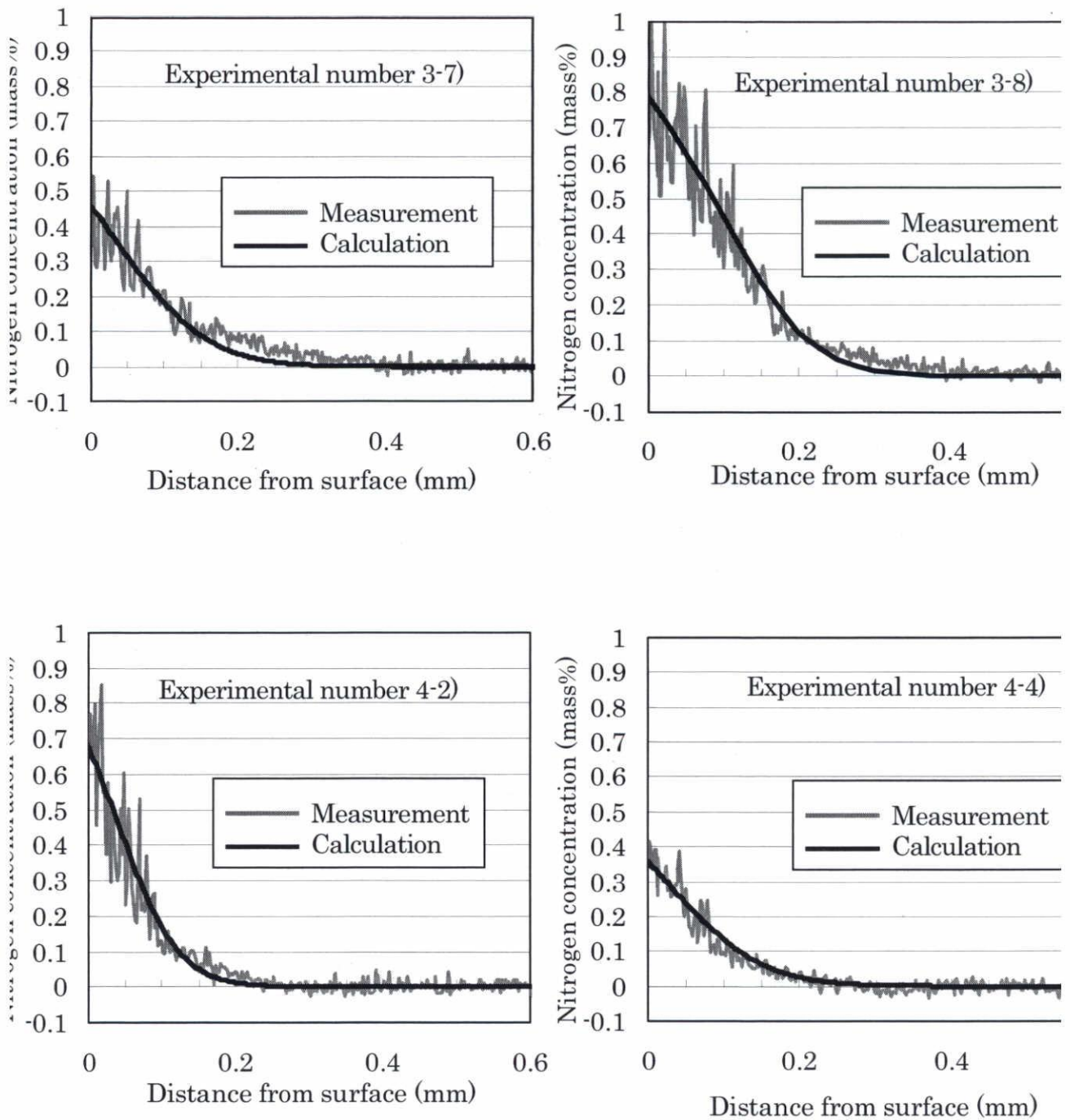


Fig. 3-5 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 3-7), 3-8), 4-2), 4-4).

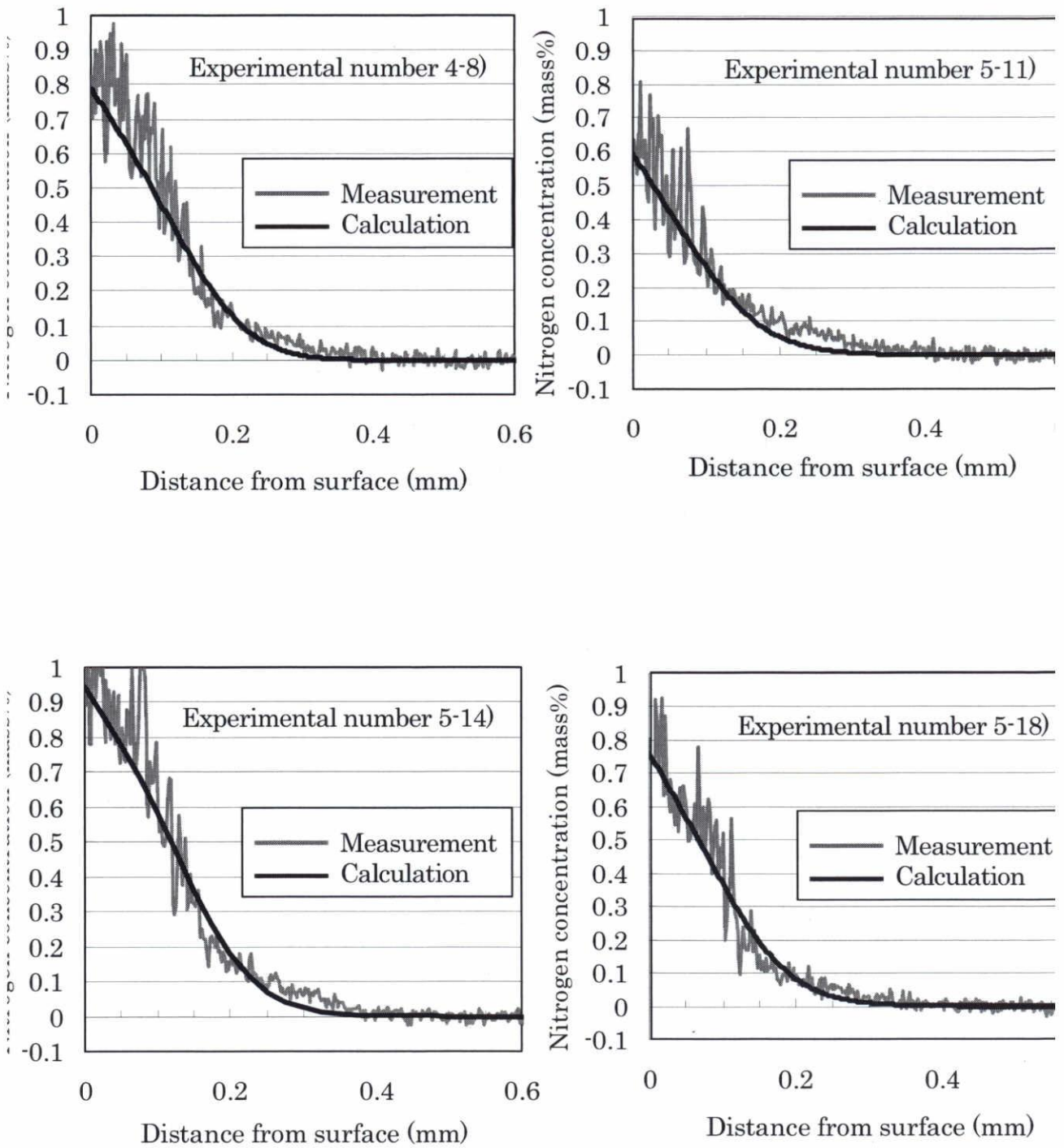


Fig. 3-6 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 4-8), 5-11), 5-14), 5-18)

### 3. 4 考察

ここでは窒素移行係数  $\beta_N$  について考察する。移行係数は鋼表面の侵入元素濃度を平衡状態に到達させる速度の係数であり、熱伝導問題の熱伝達境界条件<sup>3)</sup>における熱伝達係数に相当する。熱伝達係数は流体中の熱の移動速度を表す物性値、つまり流体の熱伝導率が大きいほど高くなる<sup>10)</sup>。これを浸炭や窒化に置き換えれば、雰囲気中の侵入元素の移動速度は侵入元素の反応に関する雰囲気成分の量(熱伝導率に相当)が多いほど大きくなると考えられ、それに伴って移行係数も高くなる<sup>11)</sup>ことが推測される。浸炭の場合、実際に炭素の反応に関する CO 分圧が大きいほど、炭素移行係数  $\beta_C$  は高くなる<sup>11)</sup>ことが知られている。上記 2 節での窒素移行係数  $\beta_N$  の算出は、実用性を重視して実際の浸炭窒化処理雰囲気としてあり得る実験条件の結果を用いて行った。しかしこれらは窒素の反応に関する H<sub>2</sub> 分圧がほぼ同じであるため、窒素移行係数  $\beta_N$  は大きく変化しなかった可能性がある。浸炭の場合も CO 分圧等の雰囲気成分が同じであれば炭素の活量  $a_C$  が違っても炭素移行係数  $\beta_C$  は等しくなる。

そこで窒素移行係数におよぼす H<sub>2</sub> 分圧の影響を調査するため、実用範囲よりも H<sub>2</sub> 分圧が大きい実験条件である実験番号 2-18), 2-3) の組み合わせから窒素移行係数  $\beta_N$  を算出した。実験番号 2-18), 2-3) の鋼中の窒素濃度分布を Fig. 3-7 に示す。H<sub>2</sub> 分圧が約 0.62atm の場合の実験番号 2-18), 2-3) の結果から求めた窒素移行係数  $\beta_N$  は  $2.10 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s) であった。実験番号 4-1)~4-6) で求めた値に比較して若干高くなったため、H<sub>2</sub> 分圧が高ければ窒素移行係数  $\beta_N$  も高くなる可能性がある。しかしその差は顕著でないため、窒素移行係数  $\beta_N$  を  $1.7 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s) の一定としても少なくとも実用範囲内において大きな誤差を生じさせないものと考えられる。

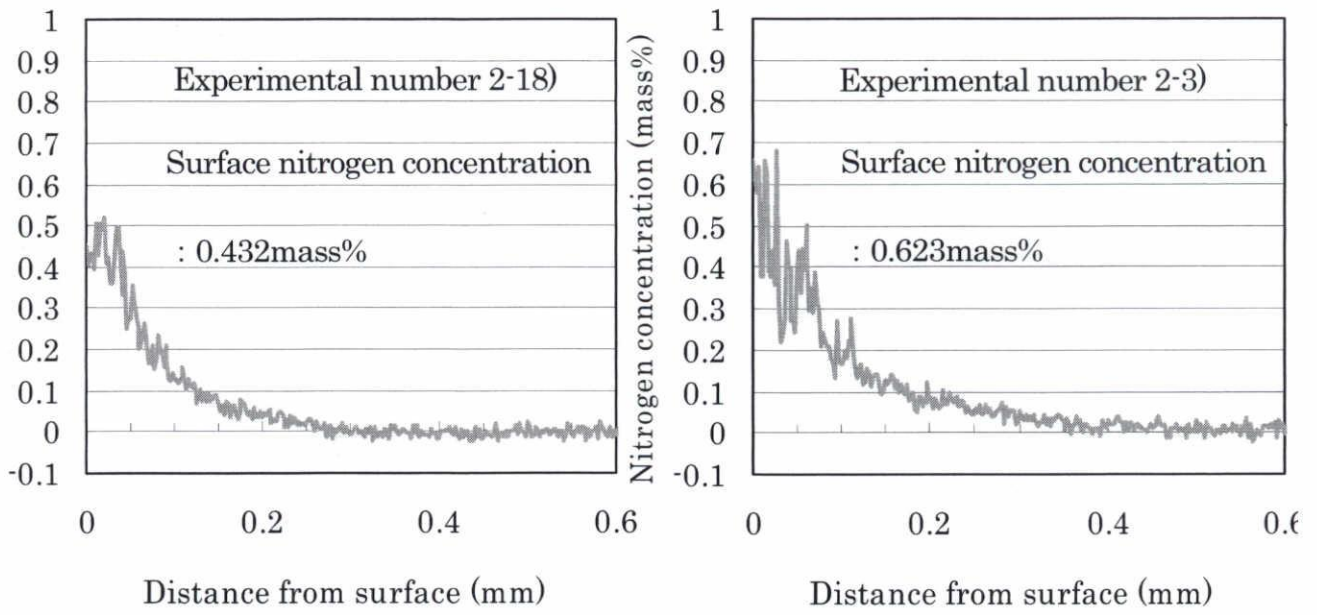


Fig. 3-7 Nitrogen concentration distribution profile of experimental numbers 2-18), 2-3).

### 3. 5 結言

本章では、雰囲気制御によって浸炭窒化処理品の窒素濃度分布を間接的に管理可能にすることを目的とし、雰囲気組成から鋼中窒素濃度分布を予測する式を構築した。以下にその結果をまとめる。

1)SUJ2 への浸炭窒化処理(850°C)の場合、窒素移行係数  $\beta_N$  が  $1.7 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s)、平衡定数  $K_X$  が 0.006 であることを実験結果から算出した。

2)実験結果より、SUJ2 内の窒素の拡散係数(850°C)を下式で近似できることが分かった。

$$D = 6.8 \times 10^{-7} \exp(130 \cdot N)$$

ここで、 $D$  : 拡散係数(mm<sup>2</sup>/s)、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)

3)本章で構築した窒素濃度分布予測式を下式に示す。

$$\int_0^{t_i} 1.7 \times 10^{-7} \cdot \left( \frac{[P_{NH_3}]}{0.006 \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot \left( 0.0223 - 1.022 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[P_{CO}]^2}{[P_{CO_2}]} \right) - N_s \right) dt = \rho \int_0^{\infty} N_s \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{6.8 \times 10^{-7} \exp(130 \cdot N) \cdot t_i}} \right) \right\} dx$$

ここで、 $P_{NH_3}$  : 未分解 NH<sub>3</sub>分圧(atm)、 $P_{H_2}$  : H<sub>2</sub>分圧(atm)、 $P_{CO}$  : CO分圧(atm)、

$P_{CO_2}$  : CO<sub>2</sub>分圧(atm)、 $N_s$  : 表面窒素濃度(重量比率)、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)、

$\rho$  : 鉄の比重( $7.85 \times 10^{-3}$ g/mm<sup>3</sup>)、 $t_i$  : 浸炭窒化処理時間(s)、 $x$  : 被処理材の表面からの距離(mm)

4)偏りのない様に実験条件を選択し、窒素濃度分布の予測値と実測値を比較した結果、両者はあらゆる条件でよく合致した。したがってこの窒素濃度分布予測式は、実用上の浸炭窒化処理条件の全範囲において適用可能である。

5)浸炭窒化処理時の雰囲気管理を行えば、この窒素濃度分布予測式によって浸炭窒化処理品の窒素濃度分布を間接的に管理することが可能であると考えられる。

### 3. 6 文献

- 1)Cyril Wells, Walter Batz, and Robert F. Mehl, Diffusion Coefficient of Carbon in Austenite, TRANSACTIONS AIME, Vol.188, (1993), p.553
- 2)Gray G. Tippetts, Diffusivity of carbon in iron and steels at high temperature, J. Appl. Phys., vol.51, (1980), p.4813
- 3)矢川元基, 流れと熱伝導の有限要素法入門, 培風館, 東京, (1983), p.223
- 4)化学工学協会編, 化学工学便覧, 丸善, 東京, (1950), p.64
- 5)市井一男, 窒化処理の基礎と窒化系処理, 熱処理, 45 巻, 5 号, (2005), p.268
- 6)成田匠吾, 横瀬敬二, 浸炭窒化した各種肌焼鋼の表面窒素濃度に及ぼす窒化ポテンシャルの影響, 第 61 回日本熱処理技術協会講演大会予稿集, (名古屋 2005), p.5
- 7)日本金属学会編, 金属データブック改訂 4 版, 丸善, 東京, (2004), p.22
- 8)日本金属学会編, 金属便覧改訂第 6 版, 丸善, 東京, (2000), p.121
- 9)西山善次, マルテンサイト変態 基礎編, 丸善, (1971), p.14
- 10)日本機械学会編, 伝熱工学資料 改訂第 4 版, 丸善, 東京, (1986), p.50
- 11)F.Neumann and U.Wyss, Thermodynamische Grundlagen zum indirekten Messen des C-Pegels, T.T.M., Vol.49, No.4, (1994), p.225

## 第4章 未分解 NH<sub>3</sub>分圧の場所ムラに関する検討

### 4.1 緒言

第3章までに高炭素鋼への浸炭窒化処理時の窒素侵入の挙動を明らかにし、それを基にした精度の高い鋼中窒素濃度分布の予測式を構築した。この予測式を用いることにより、浸炭窒化処理時の雰囲気管理によって浸炭窒化処理品の窒素濃度を間接的に管理することが可能になった。しかし第1章3項で述べた様に、この研究成果を実際の生産現場に展開するためには考慮すべき問題がある。第2章の実験結果にある様に、浸炭窒化処理雰囲気が鋼を窒化するのに十分な雰囲気を確保するためには炉内の未分解NH<sub>3</sub>分圧を0.002atm以上にする必要があるが、この分圧はNH<sub>3</sub>の平衡分圧(計算上0.0001atm程度)より遥かに高い値である。浸炭窒化処理は、NH<sub>3</sub>を連続的に炉内に添加して非平衡のNH<sub>3</sub>分圧を定常状態に保って成立していると考えられる。したがって炉内体積が大きい実生産用の熱処理炉では、未分解NH<sub>3</sub>分圧に場所によるムラが発生することが想定され、その場合、浸炭窒化処理の雰囲気管理を実施しても鋼中窒素濃度分布が予測通りにならない可能性がある。窒化に関してこのような内容を採り上げた研究例は非常に少ない<sup>1),2)</sup>。

本章ではこの問題を解決するための方法を検討する。まず第2節で浸炭窒化処理中の雰囲気採取位置を変更して未分解NH<sub>3</sub>分圧を調査し、実際の場所ムラの有無を確認する。第3節ではNH<sub>3</sub>の分解反応速度を考慮した流体解析を実施し、炉内の未分解NH<sub>3</sub>分圧分布の計算結果から雰囲気管理に適した雰囲気採取位置を提案する。また、雰囲気攪拌のための炉内ファンの回転数が及ぼす雰囲気均一化への影響についても検証する。これらの知見が得られれば、本研究成果を生産現場に展開する際に上記問題が生じても十分に対策可能であると考えられる。

## 4. 2 浸炭窒化処理時の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の場所ムラ調査

浸炭窒化処理時の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の場所ムラ調査は、第 2 章の実験に用いたバッチ型熱処理炉、および工場に配備され実際に浸炭窒化処理の量産を行っている連続炉の 1 基について実施した。

### 4. 2. 1 調査方法

#### 4. 2. 1. 1 バッチ型熱処理炉

バッチ型熱処理炉(全体の概略図は Fig.2-1 参照)の概略寸法を Fig.4-1 に示す。雰囲気攪拌用の炉内ファンは 6 枚羽でプレートファン形状、回転数は 1680rpm であり、加熱温度は 850℃とした。雰囲気採取は NH<sub>3</sub> の添加量 2 水準について、炉内天井近傍と炉の高さ方向中央付近の 2 箇所で行った(Fig.4-1 参照)。調査した条件を Table4-1 に示す。なお、この調査は第 2 章の実験と同様に 3 段バスケットの各段中央にリング形状試験片(Fig.2-4 参照)を 1 個ずつ配置した状態で実施した。未分解 NH<sub>3</sub> 分圧はガスクロマトグラフィーで測定した。

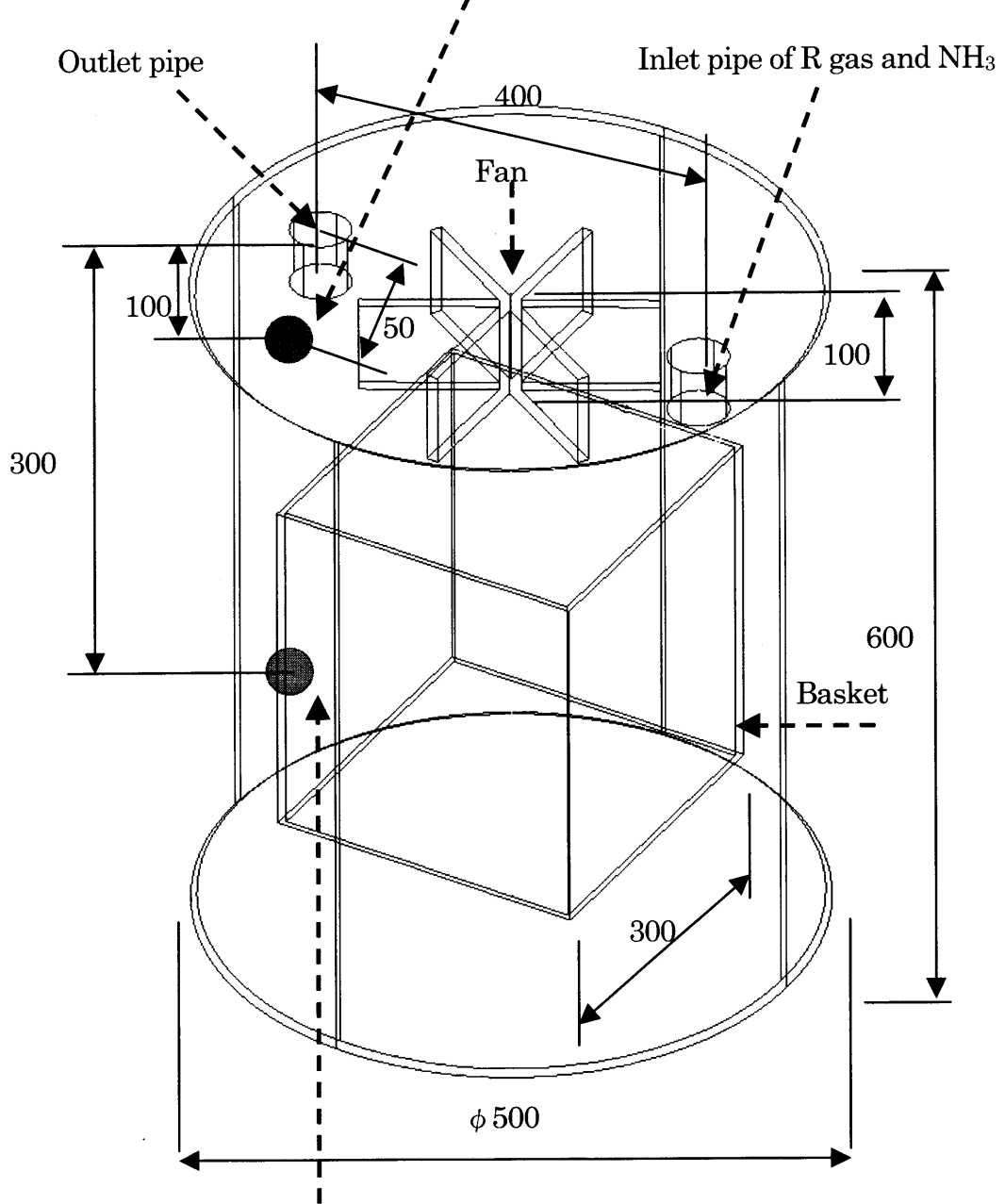
Table 4-1 Research conditions for atmosphere imbalance (Batch-type furnace).

Experimental Number	Inflow rate of NH <sub>3</sub> (L/min) <sup>1)</sup>	Extracting position of the atmospheric gases
6-1)	0.45	Upside
	0.45	Middle
6-2)	0.08	Upside
	0.08	Middle

1) Measured values at 273K and 1 atm



Upside extracting position of atmospheric gases



Middle extracting position of atmospheric gases

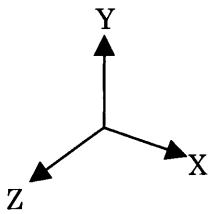


Fig. 4-1 Schematic drawing of batch type heat treatment furnace.

#### 4. 2. 1. 2 量産用連続炉

量産用連続炉の概略寸法を Fig.4-2 に示す。雰囲気攪拌用の炉内ファンは 4 枚羽でプレートファン形状、回転数は 300rpm であり、加熱温度は 850°C とした。雰囲気採取は NH<sub>3</sub> の添加量 2 水準について、第 2 ゾーン、第 3 ゾーンにそれぞれ設置されている雰囲気採取パイプ(Fig.4-2 参照)で行った。調査した条件を Table4-2 に示す。なお、この調査は製品投入をしていない空炉の状態で行った。未分解 NH<sub>3</sub> 分圧はガスクロマトグラフィーで測定した。

Table 4-2 Research conditions for atmosphere imbalance (Continuous furnace).

Experimental Number	Inflow rate of NH <sub>3</sub> (L/min) <sup>1)</sup>	Extracting position of the atmospheric gases
6-3)	25	2 <sup>nd</sup> zone
	25	3 <sup>rd</sup> zone
6-4)	6.7	2 <sup>nd</sup> zone
	6.7	3 <sup>rd</sup> zone

1) Measured values at 273K and 1 atm

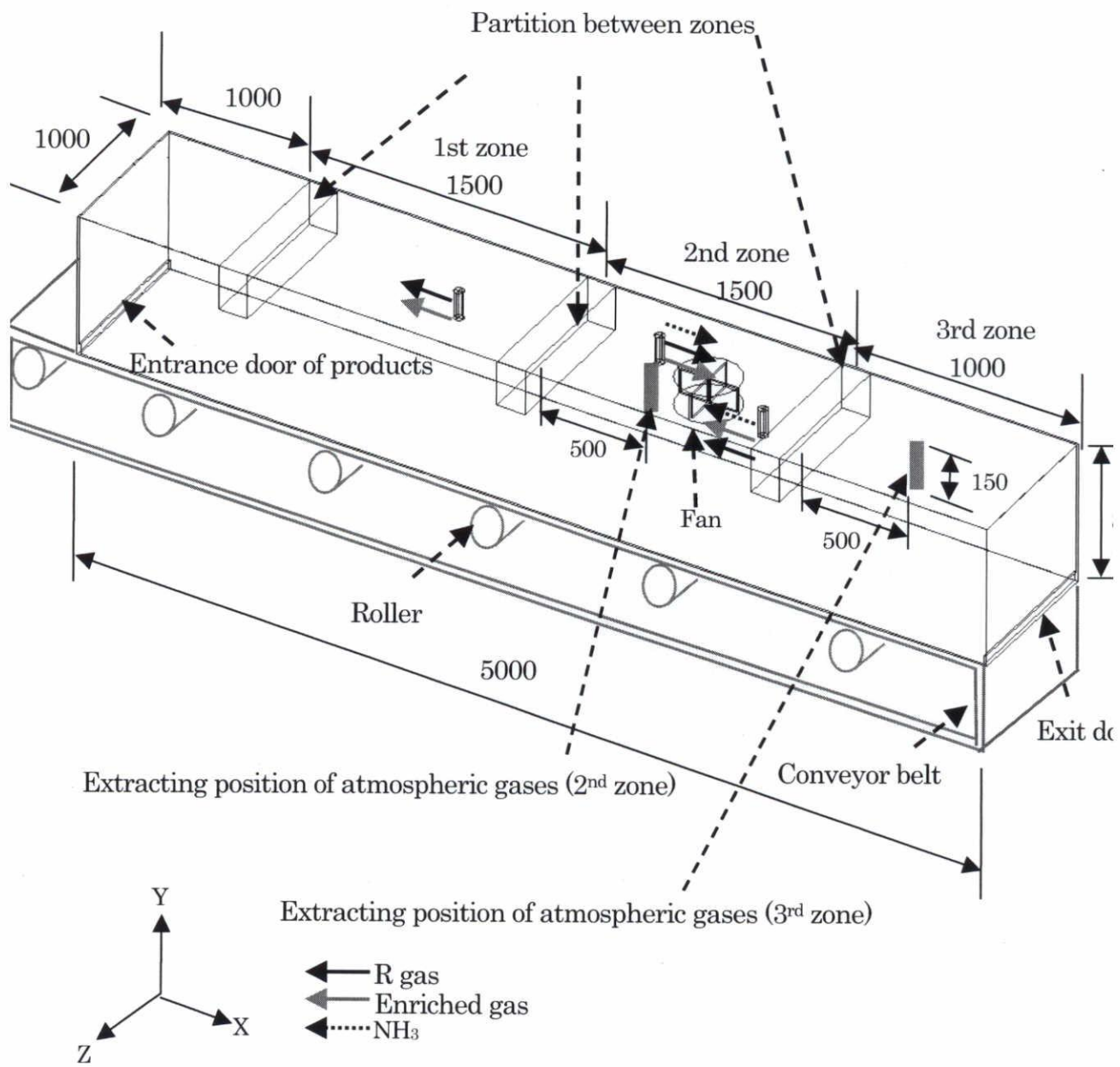


Fig. 4-2 Schematic drawing of continuous furnace.

#### 4. 2. 2 調査結果

##### 4. 2. 2. 1 バッチ型熱処理炉

バッチ型熱処理炉での実験結果を Table4-3 に示す。炉の高さ方向中央付近(Fig.4-1 参照)での未分解 NH<sub>3</sub>分圧は炉内天井近傍の値と比較して若干低濃度であり、場所ムラが発生していることが確認された。また、この実験での H<sub>2</sub>分圧実測値を Table4-3 に併記している。

Table 4-3 Measured results of partial pressures of atmospheric gases  
(Batch-type furnace).

Experimental Number	Extracting position of the atmospheric gases	Partial pressure <sup>1)</sup>	
		Undecomposed NH <sub>3</sub> (×10 <sup>-3</sup> atm)	H <sub>2</sub> (atm)
6-1)	Upside	2.30	0.343
	Middle	2.00, 1.89	0.344, 0.342
6-2)	Upside	1.05, 0.84	0.310, 0.312
	Middle	0.63, 0.63	0.317, 0.323

1)Measured values at 298K and 1 atm

#### 4. 2. 2. 2 量産用連続炉

量産用連続炉での実験結果を Table4-4 に示す。第 3 ゾーンの雰囲気採取パイプ(Fig.4-2 参照)から採取した雰囲気の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧は、第 2 ゾーンから採取した場合より若干低濃度であり場所ムラが発生していることが確認された。

Table 4-4 Measured results of undecomposed NH<sub>3</sub> partial pressure (Continuous furnace).

Experimental Number	Extracting position of atmospheric gases	Partial pressure of undecomposed NH <sub>3</sub> ( $\times 10^{-3}$ atm) <sup>1)</sup>
6-3)	2 <sup>nd</sup> zone	2.31, 2.63
	3 <sup>rd</sup> zone	2.00, 2.10
6-4)	2 <sup>nd</sup> zone	0.74, 0.84, 0.84
	3 <sup>rd</sup> zone	0.74, 0.74, 0.74

1) Measured values at 298K and 1 atm

#### 4. 3 炉内の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧分布の計算

バッチ型熱処理炉、量産用連続炉の双方において、雰囲気採取位置の違いによって未分解 NH<sub>3</sub> 分圧に場所ムラが生じていることが確認された。1 節で想定した通りの結果であり、第 3 章までに構築した窒素濃度分布予測式を生産現場で有効活用するためには、炉内の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の分布を考慮した雰囲気採取位置で雰囲気管理を行う必要がある。しかし適切な雰囲気採取位置を実験的に検証して決定することは工数が膨大になるために困難であり、また、調査可能な雰囲気採取位置には限界がある。そこで本節では NH<sub>3</sub> の分解反応速度を考慮した流体解析を実施し、炉内の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧分布を計算することにした。2 節の調査結果と計算結果を比較して整合性が確認されれば、計算によって求めた未分解 NH<sub>3</sub> 分圧分布から適切な雰囲気採取位置を提案可能になる。

なお、この流体解析では炉内に設置される製品は解析モデルに含めない。2 章の実験に用いた試験片はバスケットの各段の中央部に単独で設置され、流体の流れをほとんど妨げない状況であり、流体解析でもそれを模擬するためである。したがって本解析結果は、流体の流れを妨げない程度に製品が疎に設置されている状況を想定したものと言える。密に設置した場合、流体の流れが変化することが予測されるが、浸炭窒化は炭素と窒素を雰囲気から侵入させる処理であるため、製品同士が接触する様な設置や流体の流れを大きく妨げるほど過密な設置は、製品品質確保のために元来望ましくない。

#### 4. 3. 1 解析の概要

本章の計算には化学反応モデルの取り扱いが可能な市販の流体解析ソフトを用いた。炉内の未分解  $\text{NH}_3$  分圧は全圧と比較すると小さく、 $\text{N}_2$  や  $\text{H}_2$  に分解しても R ガスの物性値には大きな影響を及ぼさない。したがって複雑な化学反応モデルは用いず、 $\text{NH}_3$  は決まった流れ場に対して移流拡散し、 $\text{NH}_3$  の分解による濃度変化は流れ場に対して影響を与えない<sup>3)</sup>ものと仮定した。

解析対象は 2 節で未分解  $\text{NH}_3$  分圧の場所ムラを調査したバッチ型熱処理炉、量産用連続炉の 2 種類とした。R ガスの流入速度、雰囲気攪拌用の炉内ファンの回転数等は、通常の運転条件(Table4-5 参照)に合わせた。量産用連続炉の搬送ベルトはメッシュベルトであるが、編みが非常に細かいため壁面と仮定して計算することとした。Fig.4-3, 4-4 に解析モデルの模式図、Table4-5 に境界条件の一覧を示す。また本解析は等温、非圧縮、乱流として扱う。そのため解くべき基礎式は、連続の式<sup>4)</sup>、運動量保存式<sup>4)</sup>、 $\text{NH}_3$  量の保存式、 $k, \varepsilon$  の保存式<sup>5)</sup> (乱流は  $k - \varepsilon$  モデルで表している)である。 $\text{NH}_3$  量の保存式を(4-1)式に示す。本解析は非定常計算であるが、圧力や流速、 $\text{NH}_3$  分圧が炉内でほぼ定常状態になるまでの計算を行った。

$$\frac{\partial \rho Y}{\partial t} + \nabla \cdot \rho u Y = \nabla \cdot \frac{\mu_t}{Sc_t} \nabla Y - k \cdot Y^2 \quad (4-1)$$

ここで、 $\rho$  : 密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $Y$  :  $\text{NH}_3$  の質量分率、 $\mu_t$  : 乱流粘性係数、

$Sc_t$  : シュミット数(ここでは 0.9 を用いた)、 $k$  :  $\text{NH}_3$  の分解反応速度定数( $1/\text{s}$ )

Table 4-5 Boundary conditions for computational fluid dynamics analyses.

Analytic model	Boundary condition No.	Contents
Batch type Furnace	1	Volume inflow : 11.5L/min <sup>1)</sup>
	2	Spiral stream : 1680rpm
	3	Natural outflow
	Others	Flow speed of wall surface : 0m/s Turbulent model : Standard $k-\epsilon$
Continuous Furnace	4	Forced outflow : 2m <sup>3</sup> /h <sup>1)</sup>
	5	Volume inflow : 4.5m <sup>3</sup> /h <sup>1)</sup>
	6	Spiral stream : 300rpm
	7	Volume inflow : 4.5m <sup>3</sup> /h <sup>1)</sup>
	8	Volume inflow : 10m <sup>3</sup> /h <sup>1)</sup>
	9	Natural outflow
	Others	Flow speed of wall surface : 0m/s Turbulent model : Standard $k-\epsilon$

1) Measured values at 298K and 1 atm

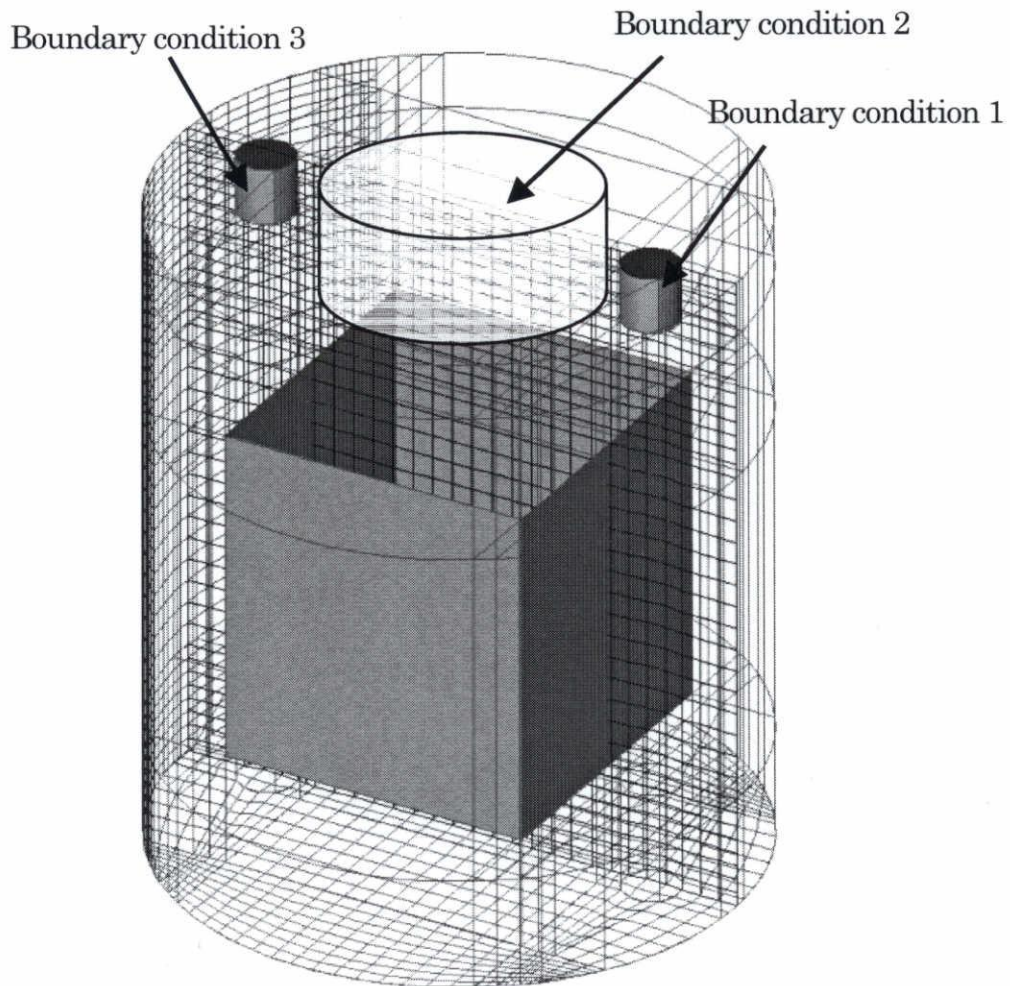


Fig. 4-3 CFD analysis model of batch type heat treatment furnace.



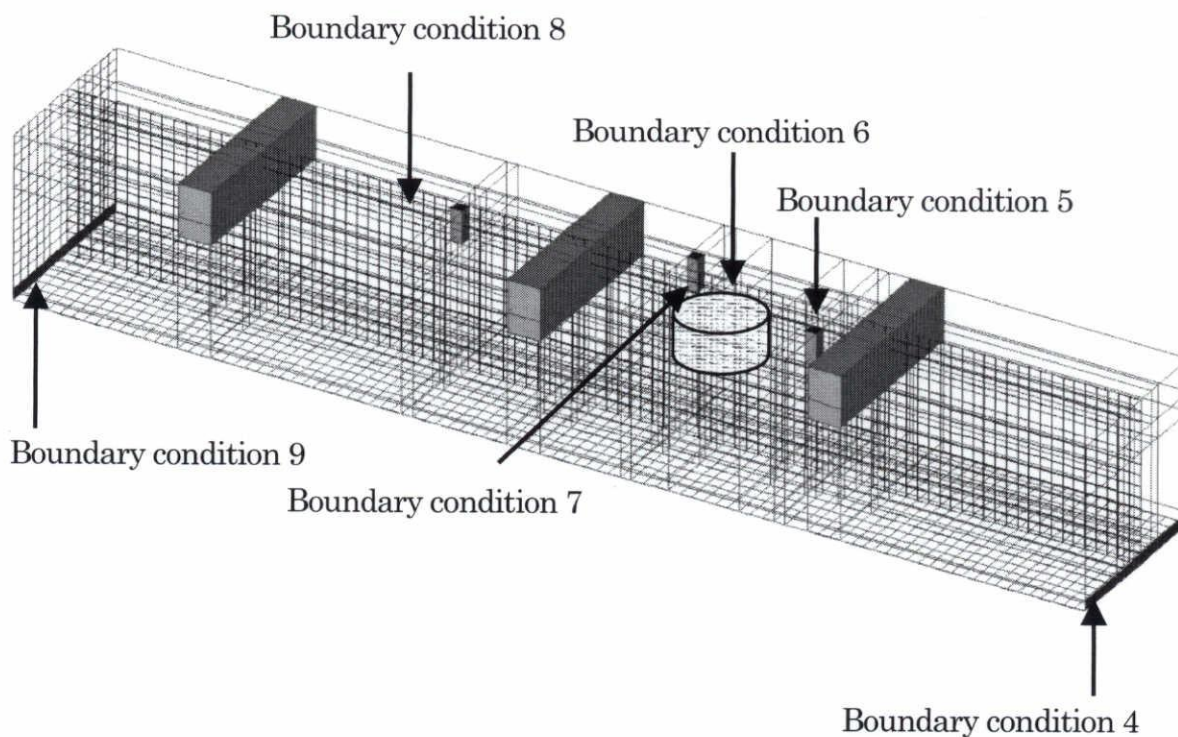


Fig. 4-4 CFD analysis model of continuous furnace.

#### 4. 3. 2 物性値

SUJ2の浸炭窒化処理時の雰囲気ガス成分はCO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O等で構成されるが、CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>の3成分の合計で98%以上になるため、流体の物性値はこの3者の値より求めた。本解析の流体組成はRガス組成を模擬してCO:20%、N<sub>2</sub>:50%、H<sub>2</sub>:30%と仮定した。本解析での必要な物性値は密度と粘性率、NH<sub>3</sub>の反応速度定数である。本解析対象は乱流拡散が支配的であるため、NH<sub>3</sub>の拡散に気体の相互拡散は考慮しなかった。

##### 4. 3. 2. 1 密度

流体の密度には理想混合気体として計算したものをを用いた。文献<sup>6)</sup>によれば、600KでのCOの密度は0.5687 kg/m<sup>3</sup>、1200KでのN<sub>2</sub>の密度は0.2844 kg/m<sup>3</sup>、600KでのH<sub>2</sub>の密度は0.0409kg/m<sup>3</sup>

であるため、ボイル・シャルルの法則より 850°C(1123K)での密度は CO : 0.3038 kg/m<sup>3</sup>、N<sub>2</sub> : 0.3039 kg/m<sup>3</sup>、H<sub>2</sub> : 0.0219kg/m<sup>3</sup>となる。体積分率が CO : N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>=0.2 : 0.5 : 0.3 の場合、理想混合気体の平均密度は 0.2193kg/m<sup>3</sup>となる。したがって本解析の流体の密度には 0.219kg/m<sup>3</sup>を用いた。

#### 4. 3. 2. 2 粘性率

圧力 0.1~3atm の範囲内では気体の粘性率は圧力によりほとんど変化せず、近似的に温度の平方根に比例して増加することが知られている。公開されている CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> の粘性率<sup>6)</sup>を 1123K の値まで外挿し、合成粘性率を計算した。合成粘性率の計算には Sutherland の式<sup>6)</sup>を用い、結合係数の計算には Wilke の経験式<sup>6)</sup>を用いた。本解析の流体の粘性率には 43.8 μPa·s を用いた。

#### 4. 3. 2. 3 NH<sub>3</sub> の分解反応速度

NH<sub>3</sub> の分解反応速度を考慮するには、分解反応速度式と反応速度定数が必要になる。純粋な NH<sub>3</sub> の分解反応速度は公開されており(Ar 中、2200~2800K の範囲)<sup>1)</sup>、倉部らは様々な材質が及ぼす浸炭窒化処理中(930°C)の NH<sub>3</sub> の分解反応速度を調査している<sup>2)</sup>。その中で 18-8 ステンレス鋼が存在する場合の反応速度定数も求められているが、実験にバージン材が用いられているため、実際の炉壁の様に十分に浸炭窒化されている場合に適用できるとは限らない。ここではバッチ型熱処理炉を用い、850°Cでの R ガス中における NH<sub>3</sub> 分解反応速度定数を実験的に求めることにした。また他の研究<sup>6)</sup>により、NH<sub>3</sub> の分解反応速度定数は H<sub>2</sub> 分圧に影響を受けることが知られているため、2 水準の H<sub>2</sub> 分圧における反応速度定数を求める。

#### 4. 3. 2. 3. 1 分解反応速度算出の実験方法

NH<sub>3</sub>の分解は鉄を触媒として進行することが知られており<sup>2),7),8)</sup>、また、窒化される表面積が多いほど一定の未分解NH<sub>3</sub>分圧を保つのに必要なNH<sub>3</sub>の供給量は多くなるため、鋼の表面積が変化すれば見かけ上のNH<sub>3</sub>の分解反応速度は変化することが予測される。したがって本実験は予め炉壁(インコネル600製)とバスケット(SUS304)が共に十分に浸炭窒化されている状態で行い、且つ、鋼表面が露呈している試験片の表面積を約9000mm<sup>2</sup>(3段バスケット各段の中央に第2章の実験で用いたリング形状試験片(Fig.2-4参照)を各1ヶ配置している)と僅かにし、可能な限り純粋なNH<sub>3</sub>の分解反応速度定数を求める様に努めた。そのため本研究での実験結果、及び、計算結果は供給されるNH<sub>3</sub>量が十分に多く、鋼の表面積がNH<sub>3</sub>の分解反応に大きな影響を及ぼさない状況を想定したものであると言える。

前節までの実験では未分解NH<sub>3</sub>分圧はガスクロマトグラフィーの値を基準とした。しかし、ガスクロマトグラフィーではディテンションタイムが長いために分解反応の調査には向いていない。そこで分解反応速度の調査には赤外線分析計を用いた。Fig.4-5に赤外線分析計の外観図を示す。ある浸炭窒化処理の雰囲気ガスをガスクロマトグラフィーと赤外線分析計でクロスチェックし、その検量線から赤外線分析計の値をガスクロマトグラフィーの値に換算した。

実験は以下の手順で実施した。

- ①R ガス発生器、および純ガスの混合ガス供給を用いて、2水準のH<sub>2</sub>分圧(実際の浸炭窒化処理雰囲気を模擬するため0.3, 0.4atm 狙いとした)における850℃のR ガス浸炭窒化雰囲気を作成する。
- ②雰囲気採取口から採取したガスの未分解NH<sub>3</sub>分圧測定値が一定になるのを待つ。
- ③R ガスの供給、及び、NH<sub>3</sub>ガスの供給を停止し、炉内の系を閉じる(排気バルブは1.03atm 以上

の時に排気される機構になっているため、ガス供給が停止して圧力が上がらない状態では閉じている)。ガス供給停止後も雰囲気攪拌用のファンは回転させておく。

④雰囲気の変化を赤外線分析計で調査する。

⑤②～④を2回実施し、経過時間と未分解NH<sub>3</sub>分圧の関係の再現性を確認する。



Fig. 4-5 Non Dispersive Infrared Red analyzer (NDIR).

#### 4. 3. 2. 3. 2 赤外線分析計の値からガスクロマトグラフィーの値への換算

赤外線分析計とガスクロマトグラフィーから得られる未分解 NH<sub>3</sub> 分圧には若干の差異がある。本研究ではガスクロマトグラフィーの値を正としているため、赤外線分析計による未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の測定値をガスクロマトグラフィーの値に換算する。ガスクロマトグラフィーと赤外線分析計との未分解 NH<sub>3</sub> 分圧測定値のクロスチェック結果を Fig.4-6 に示す。Fig.4-6 中に記載した線形近似式より、赤外線分析計による未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の測定値をガスクロマトグラフィーの値に換算する。

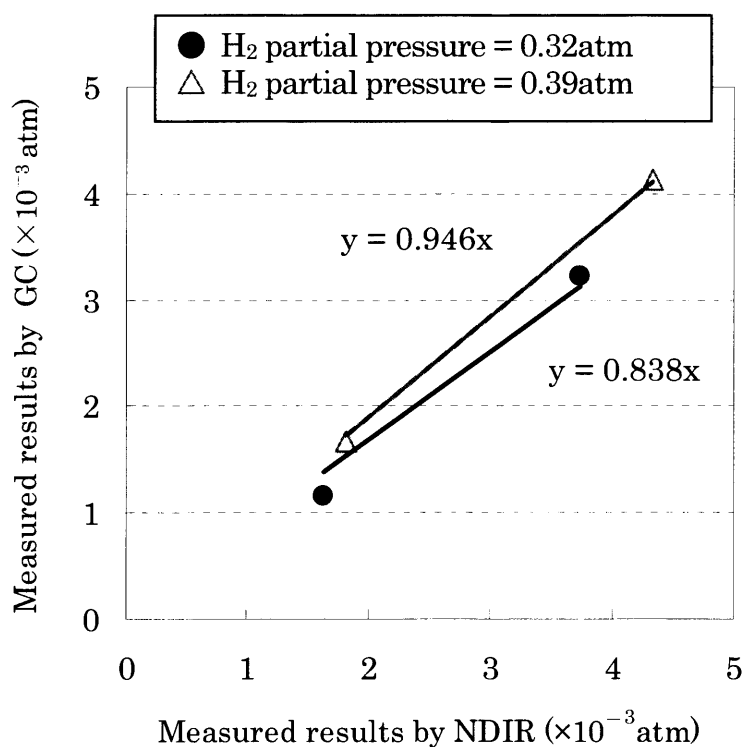


Fig. 4-6 Measured results of undecomposed NH<sub>3</sub> by Gas Chromatography(GC) and Non Dispersive Infrared analyzer(NDIR).

#### 4. 3. 2. 3. 3 分解反応速度算出のための実験結果

炉内の未分解  $\text{NH}_3$  分圧の変化開始点を 0s とし、それ以降の未分解  $\text{NH}_3$  分圧の時間的变化を Fig.4-7 に示す。縦軸の未分解  $\text{NH}_3$  分圧はガスクロマトグラフィーの値に換算したものである。測定開始時の未分解  $\text{NH}_3$  分圧は全て  $2.5 \sim 3 \times 10^{-3} \text{atm}$  であった。第 2 章によれば、窒素侵入速度を最大に保つには未分解  $\text{NH}_3$  分圧を例えば  $2 \times 10^{-3} \text{atm}$  程度にすれば良い。したがって本研究では  $2.5 \times 10^{-3} \text{atm}$  以下の反応速度定数が求められれば十分であり、Fig.4-7 の実験結果は実用的な反応速度定数の算出に採用できる。Fig.4-7 より分かる通り、ある経過時間での未分解  $\text{NH}_3$  分圧は測定 1 回目、2 回目ではほぼ同じ値を示しており、再現性が確認された。

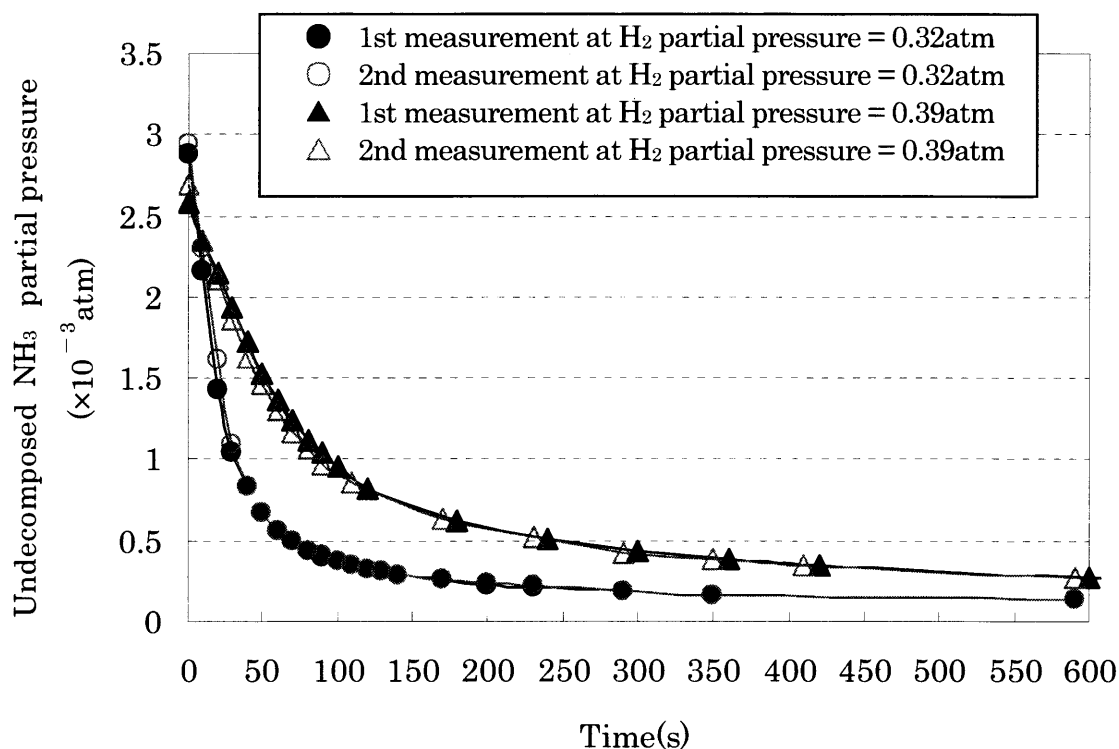


Fig. 4-7 Undecomposed  $\text{NH}_3$  partial pressure as a function of time.

また、参考のため  $\text{H}_2$  分圧  $0.32\text{atm}$  狙い時における  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  分圧の開始点からの変化率  
 ( |現在の値 - 開始点の値| ÷ 開始点の値と定義する) の時間経過を Fig.4-8 に示した。 $\text{CO}_2$  分圧の変  
 化率は若干大きいものの、未分解  $\text{NH}_3$  分圧に比較して非常に小さく、 $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  分圧の場所ムラは  
 あまり発生しないと考えられる。分析開始時の  $\text{CO}$  分圧は  $0.21\text{atm}$ 、 $\text{CO}_2$  分圧は  $0.005\text{atm}$  であつ  
 た。

なお、調査開始直前の  $\text{H}_2$  分圧はそれぞれ  $0.32\text{atm}$  であつたが、分析計の都合により  $\text{H}_2$  分圧の  
 変化は調査できなかった。

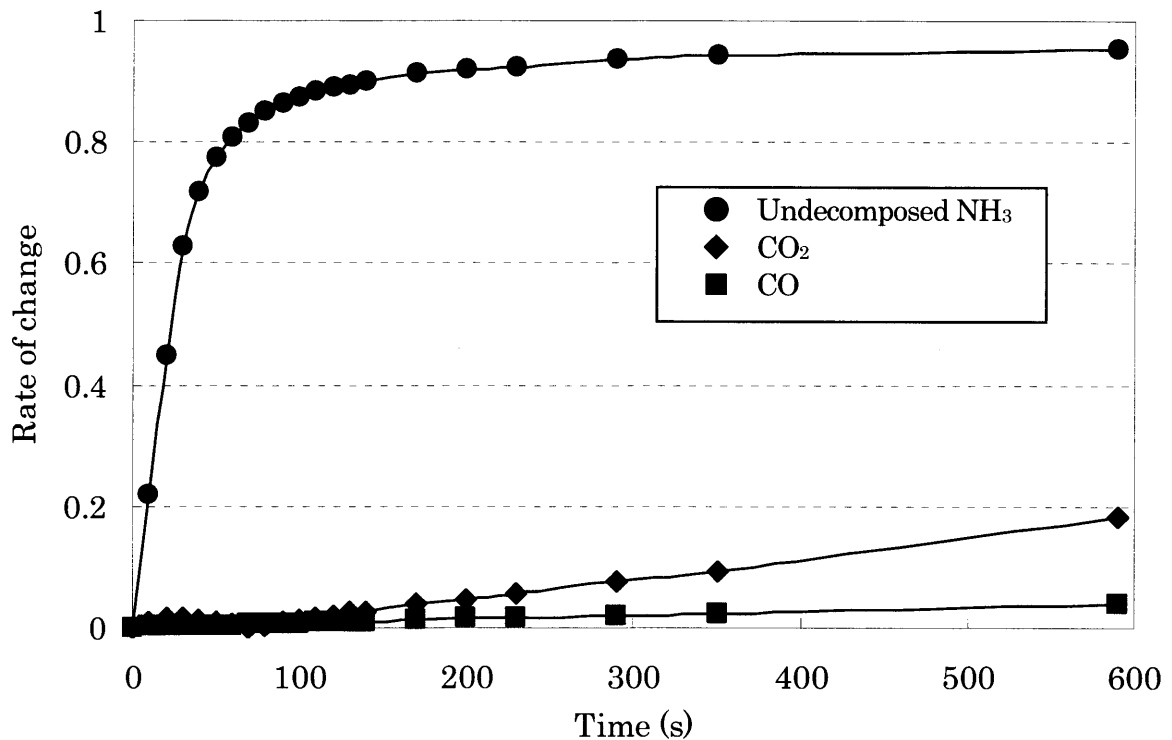


Fig. 4-8 Rate of change of various gases as a function of time

#### 4. 3. 2. 3. 4 分解反応速度の算出

鉄触媒上での NH<sub>3</sub> の可逆反応(4-2)式参照)を考慮した反応速度式が過去 7,8)に提案されている。



本研究では可逆反応を考慮せず、NH<sub>3</sub> の分解反応の反応次数、反応速度定数を近似的に求めることを試みた。分解反応が 1 次反応に従う場合ある時刻における NH<sub>3</sub> の消失速度は(4-3)式に従う 9)。

$$-\frac{d[P_{NH_3}]}{dt} = k[P_{NH_3}] \quad (4-3)$$

ここで、 $P_{NH_3}$  : NH<sub>3</sub> の分圧(atm)、 $t$  : 経過時間(s)、 $k$  : NH<sub>3</sub> の分解反応速度定数

この場合、分圧の対数を経過時間に対してプロットすると(4-4)式のように線形で表すことができる。

$$\ln[P_{NH_3}] = -kt + \ln[P_{NH_3}^0] \quad (4-4)$$

ここで、 $P_{NH_3}^0$  : 変化開始時の NH<sub>3</sub> 分圧(atm)

また、NH<sub>3</sub> の分解反応が 2 次の速度式に従う場合、ある時刻における NH<sub>3</sub> の消失速度は(4-5)式 9)に従う。

$$-\frac{d[P_{NH_3}]}{dt} = k[P_{NH_3}]^2 \quad (4-5)$$

この場合も、分圧の逆数を経過時間に対してプロットすると(4-6)式のように線形で表すことができる。

$$\frac{1}{[P_{NH_3}]} - \frac{1}{[P_{NH_3}^0]} = kt \quad (4-6)$$

NH<sub>3</sub> 分解の反応次数を推定するため、経過時間と未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の対数の関係を Fig.4-9 に、経過時間と未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の逆数の関係を Fig.4-10 に示した。



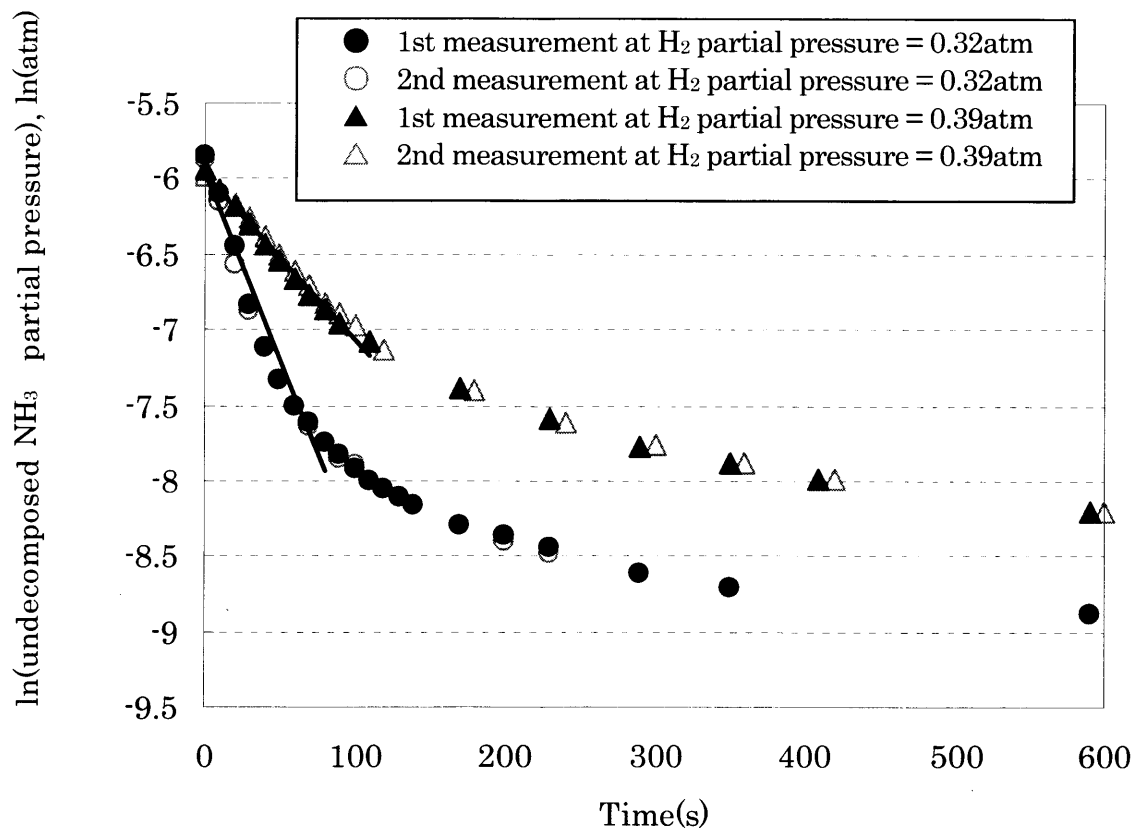


Fig. 4-9 Logarithm of undecomposed  $\text{NH}_3$  partial pressure as a function of time.

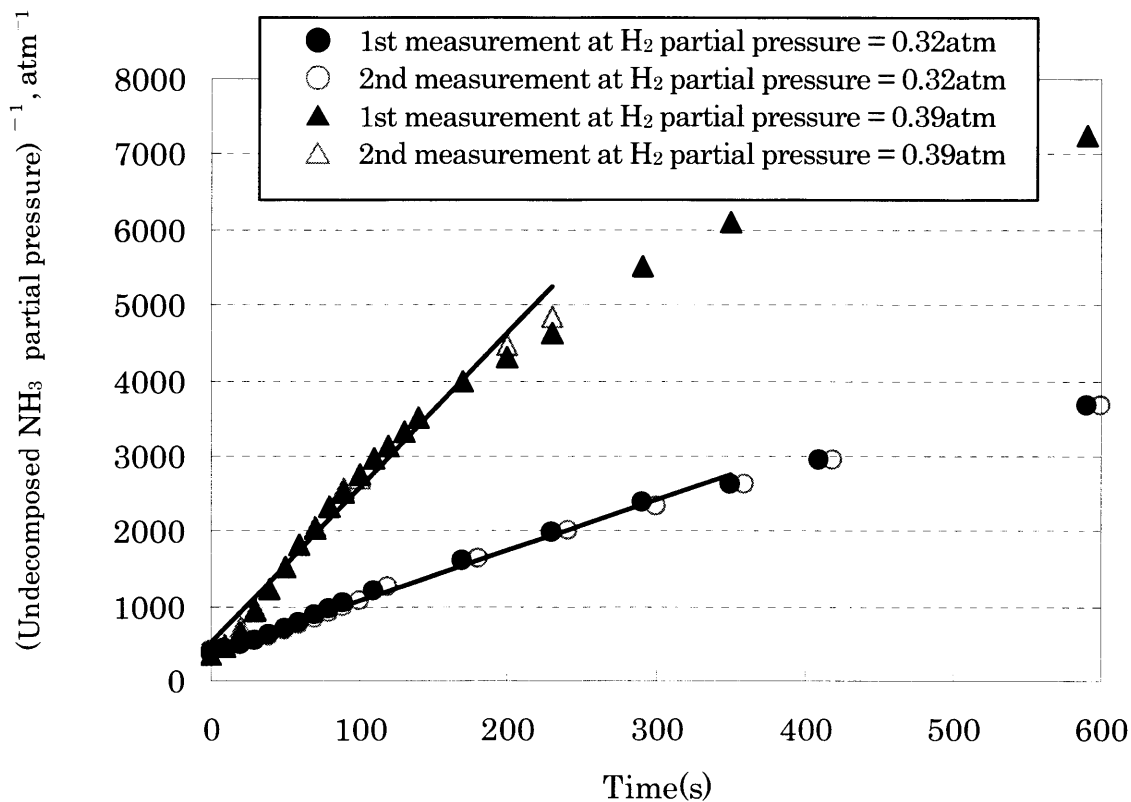


Fig. 4-10 Inverse of undecomposed  $\text{NH}_3$  partial pressure as a function of time.

Fig.4-9、4-10 より分かるとおり、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の高い間は対数との関係、逆数との関係ともに直線近似可能であった。しかし未分解 NH<sub>3</sub> 分圧が低くなると、直線近似から乖離していくことが分かった。この原因は未分解 NH<sub>3</sub> 分圧が低くなると NH<sub>3</sub> の生成反応の影響<sup>10)</sup>が大きくなり、反応速度定数が低下するためと考えられる。微分法<sup>11)</sup>によって推定した反応次数は 2.3 次であるが高濃度域での誤差を少なくするために、本研究での NH<sub>3</sub> の分解は 2 次反応として近似することにした。

Fig.4-10 によれば、2 次反応と近似して分解速度の誤差が大きくなる範囲は少なくとも 2500atm<sup>-1</sup> 以上(未分解 NH<sub>3</sub> 分圧で 4×10<sup>-4</sup>atm 以下)の領域である。第 2 章の実験結果にある様に 4×10<sup>-4</sup>atm 以下の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧では窒素侵入速度が遅いため、実用的な範囲に無い。したがって、2 次反応として求めた反応速度定数を用いても実用範囲内では大きな誤差は生じないと考えられる。

Fig.4-10 より求まる反応速度定数を Fig.4-11 に示す。

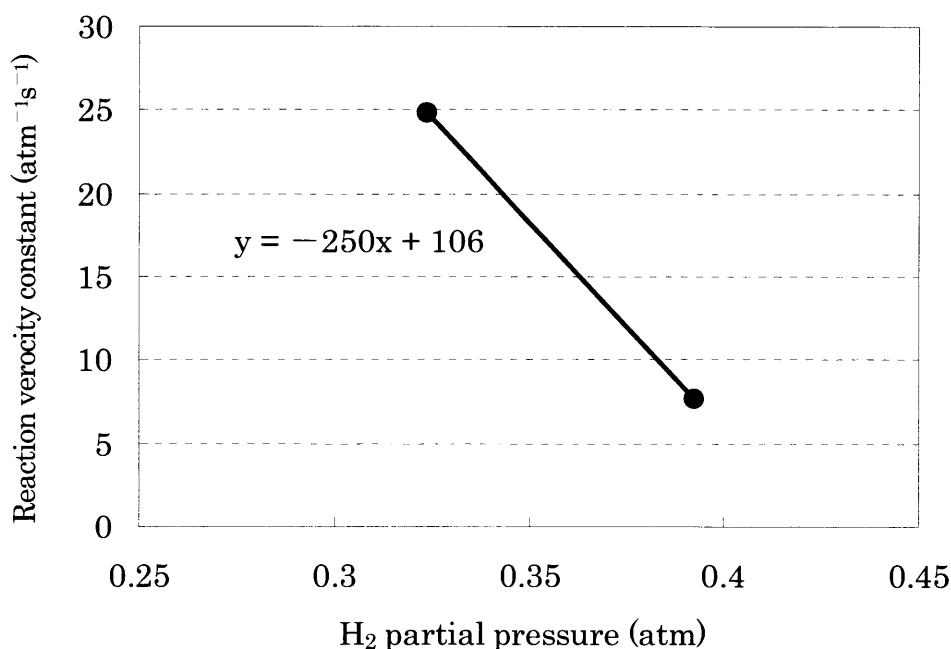


Fig. 4-11 Relationship between  $P_{H_2}$  and reaction velocity constant

以上より、NH<sub>3</sub>の分解反応を2次反応として近似する時、H<sub>2</sub>分圧 0.32atm 時の反応速度定数は 25(atm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)、H<sub>2</sub>分圧 0.39atm 時の反応速度定数は 7.6(atm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)になることが分かった。H<sub>2</sub>分圧 0.32~0.39atm 間における本章での反応速度定数は Fig.4-11 に載せた線形補完式を用いることにする。

#### 4. 3. 2. 4 物性値のまとめ

本章で用いる流体の物性値を Table4-6 にまとめた。

Table 4-6 Material properties for Computational Fluid Dynamics analysis.

Density (kg/m <sup>3</sup> )	0.219
Coefficient of viscosity ( $\mu$ Pa·s)	43.8
Reaction velocity constant (atm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k = -250 \cdot P_{H_2} + 106$

#### 4. 3. 3 NH<sub>3</sub>導入口での未分解 NH<sub>3</sub>分圧

本流体解析には、境界条件の一つとして NH<sub>3</sub>導入口での未分解 NH<sub>3</sub>分圧が必要である。しかし実際の浸炭窒化においては導入配管も高温であるため、NH<sub>3</sub>導入口直下の実際の未分解 NH<sub>3</sub>分圧は不明であり、既知の値は雰囲気採取位置での NH<sub>3</sub>分圧になる。そこで本解析の導入口での未分解 NH<sub>3</sub>分圧は、ある雰囲気採取位置(バッチ型熱処理炉は炉内天井近傍、量産型連続炉は第2ゾーン)での未分解 NH<sub>3</sub>分圧が2節で調査した実測値とほぼ等しくなるように決定した。2節ではバッチ型熱処理炉、量産用連続炉ともに、各2箇所の雰囲気採取位置で NH<sub>3</sub>分圧を調査している。そのため、このような境界条件の与え方であっても解析結果と実験結果を比較することが可能である。

#### 4. 3. 4 解析結果

##### 4. 3. 4. 1 バッチ型熱処理炉

炉内天井近傍の値(Fig.4-1 参照)での未分解  $\text{NH}_3$  分圧が、 $2.3 \times 10^{-3} \text{atm}$  になる様にした分布(実験番号 6-1 を模擬)を Fig.4-12 に示した。この時の炉の高さ方向中央付近での未分解  $\text{NH}_3$  分圧は  $2.1 \times 10^{-3} \text{atm}$  程度であった。炉内において未分解  $\text{NH}_3$  分圧が最も低い領域は炉内底面近傍周辺にあり、 $1.9 \times 10^{-3} \text{atm}$  程度であった。第 2 章の実験に用いた試験片の設置位置付近の未分解  $\text{NH}_3$  分圧は Y 方向断面図より  $2.0 \times 10^{-3} \text{atm}$  程度になることが分かった。なお、本計算での  $\text{NH}_3$  の反応速度定数は  $\text{H}_2$  分圧が  $0.34 \text{atm}$  の時の値を用いている。

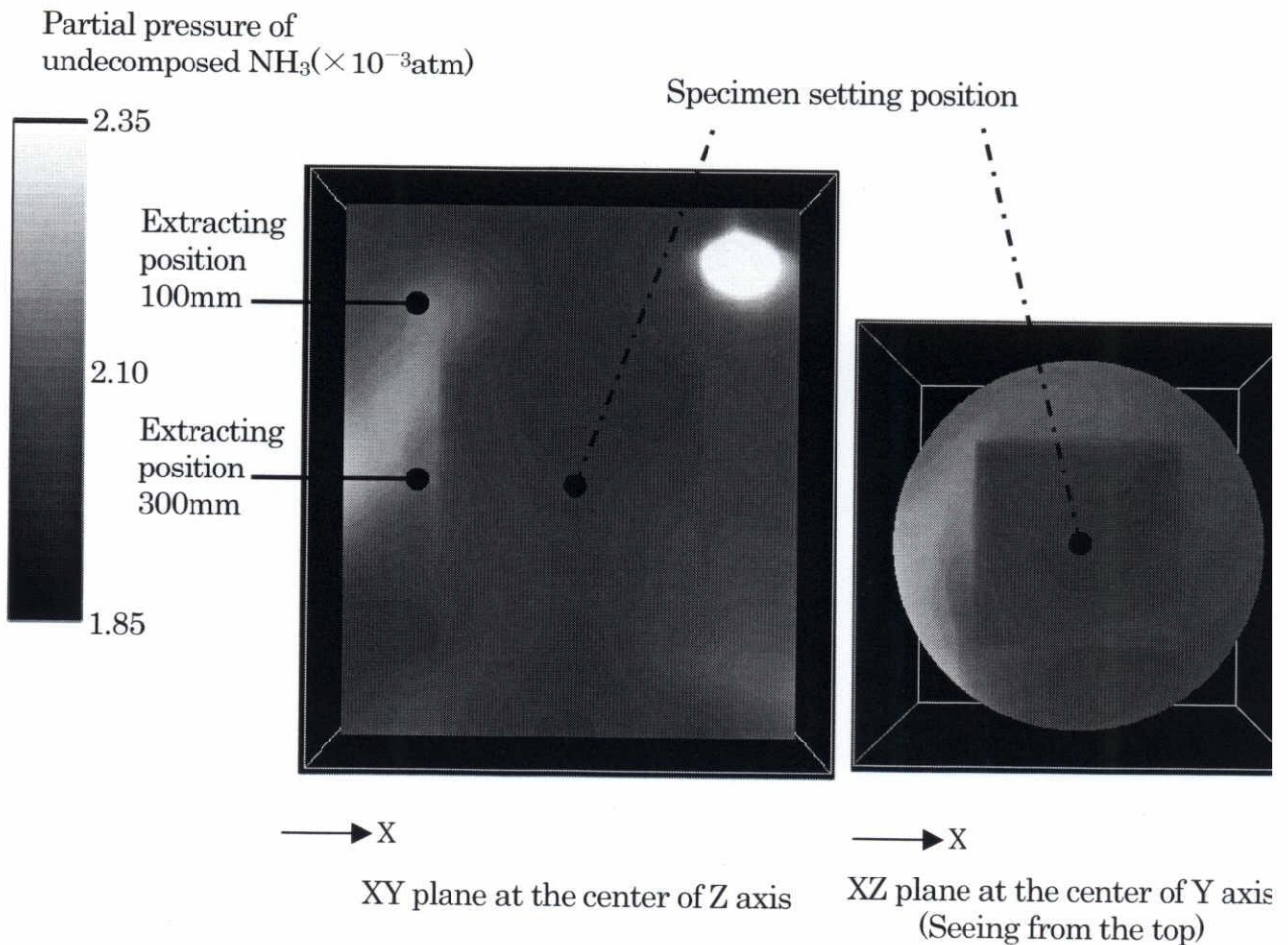


Fig. 4-12 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Experimental No.6-1).

炉内天井近傍の未分解  $\text{NH}_3$  分圧が、 $9.5 \times 10^{-4} \text{atm}$  になる様にした分布(実験番号 6-2 を模擬)を Fig.4-13 に示した。この時の炉の高さ方向中央付近での未分解  $\text{NH}_3$  分圧は  $9.0 \times 10^{-4} \text{atm}$  程度であった。上述の結果と同様に、炉内において未分解  $\text{NH}_3$  分圧の最も低い領域は炉内底面近傍であり分布形状もほぼ同じである。但し分圧が少ないため、その場所ムラの絶対幅は上述の結果よりも少なくなった。なお、本計算での  $\text{NH}_3$  の反応速度定数は  $\text{H}_2$  分圧が  $0.32 \text{atm}$  の時の値を用いている。

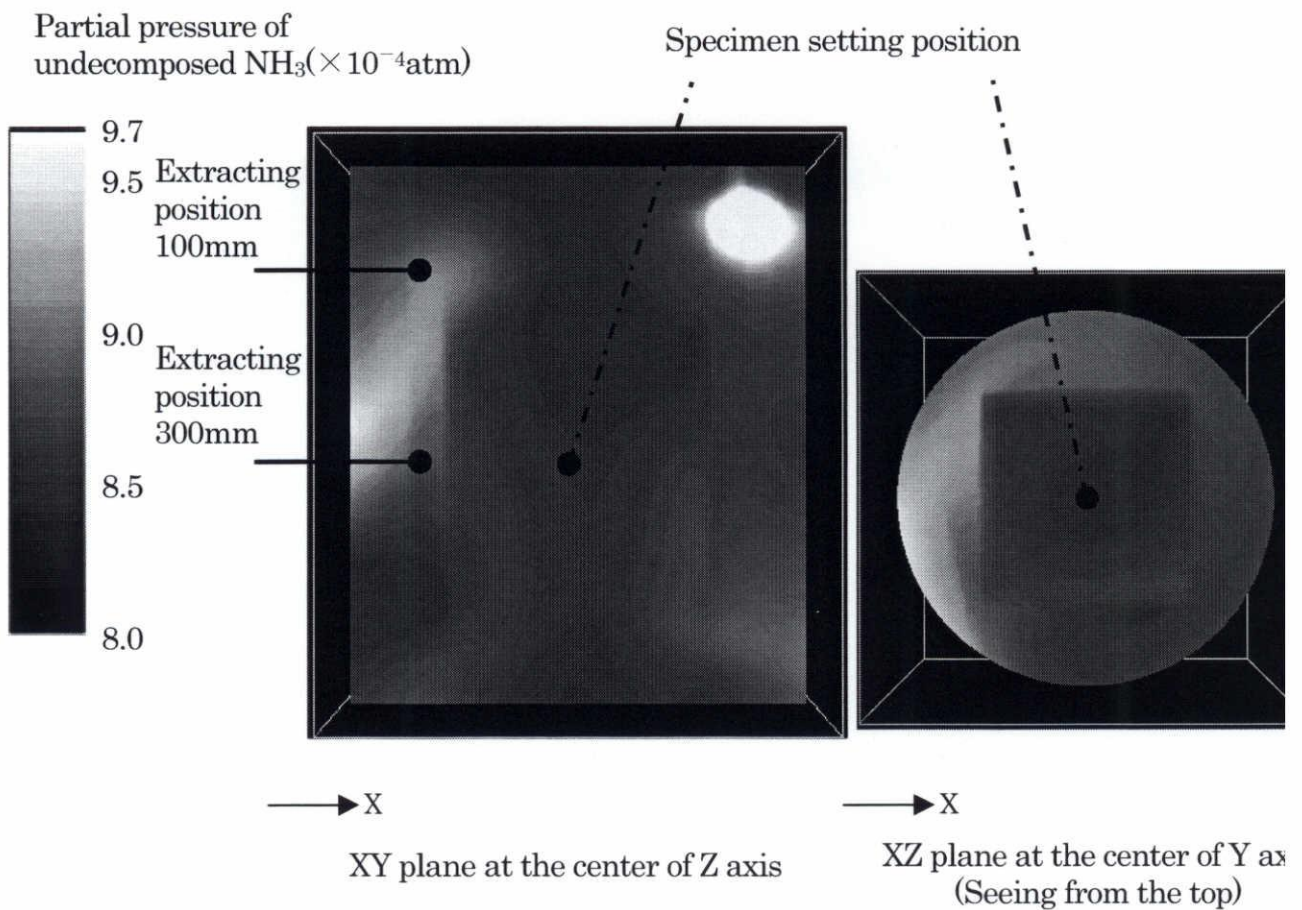


Fig. 4-13 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Experimental No.6-2).

バッチ型熱処理炉では製品をバスケット内に配置しバスケットを含めて熱処理を施すため、雰囲気採取位置を製品のごく近傍に設置することは困難である。しかし Fig.4-12, 4-13 により、バスケットの上方空間は製品の設置されるバスケット内部とほぼ同じ未分解  $\text{NH}_3$  分圧を示すことが明らかになった。したがってバッチ型熱処理炉で少なくとも本論文とほぼ同形状の熱処理炉の場合、雰囲気採取位置をバスケットの上方空間にすれば、浸炭窒化処理の雰囲気管理をより正確に実施することができると考えられる。



#### 4. 3. 4. 2 量産用連続炉

雰囲気採取位置第2ゾーン(Fig.4-2参照)での未分解NH<sub>3</sub>分圧が $2.4 \times 10^{-3} \text{atm}$ になる様にした分布(実験番号6-3を模擬)を Fig.4-14 に示した。この時の雰囲気採取位置第3ゾーンでの未分解NH<sub>3</sub>分圧は $1.9 \times 10^{-3} \text{atm}$ 程度であった。未分解NH<sub>3</sub>は炉壁に阻まれて第1, 3ゾーンには拡散し難いが、下側壁面(メッシュベルト)付近では第3ゾーンでも高い値を示すことが分かった。また第1ゾーンの未分解NH<sub>3</sub>分圧が第2, 3ゾーンに比較してかなり低くなる原因は、対象の連続炉が製品排出口から炉気を引く構造にあるためである。なお、本計算でのNH<sub>3</sub>の反応速度定数はH<sub>2</sub>分圧が0.36atmの時の値を用いている。

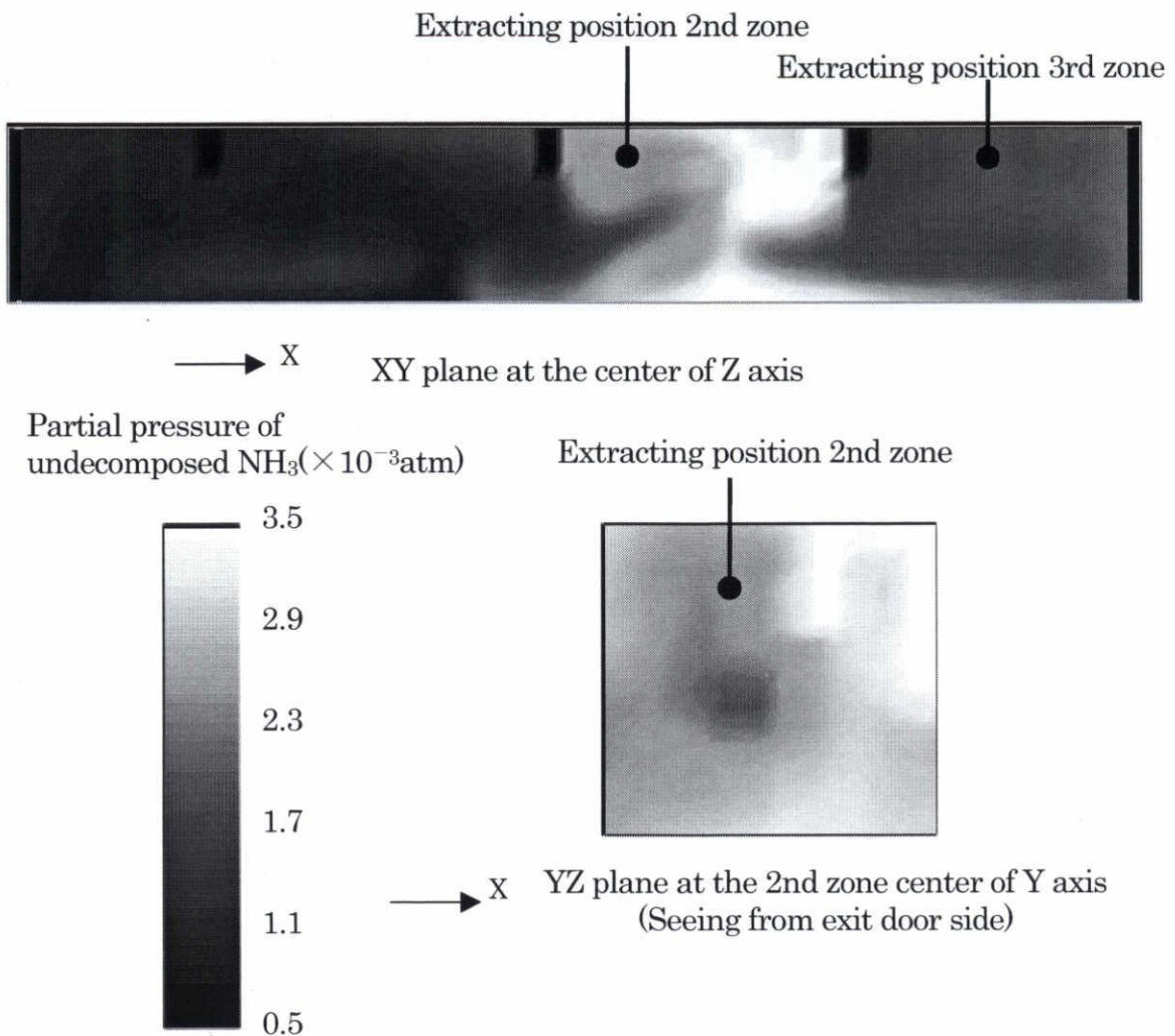


Fig. 4-14 Undecomposed NH<sub>3</sub> distribution (Experimental No.6-3).

雰囲気採取位置第2ゾーンでの未分解  $\text{NH}_3$  分圧が  $8.0 \times 10^{-4} \text{atm}$  になる様にした分布(実験番号 6-4 を模擬)を Fig.4-15 に示した。この時の雰囲気採取位置第3ゾーンでの未分解  $\text{NH}_3$  分圧は  $6.0 \times 10^{-4} \text{atm}$  程度であった。未分解  $\text{NH}_3$  分圧の分布形状は上述とほぼ同じであるが分圧が少ないため、場所ムラの絶対幅は上述の結果より少なくなっている。なお、本計算での  $\text{NH}_3$  の反応速度定数は  $\text{H}_2$  分圧が  $0.33 \text{atm}$  の時の値を用いている。

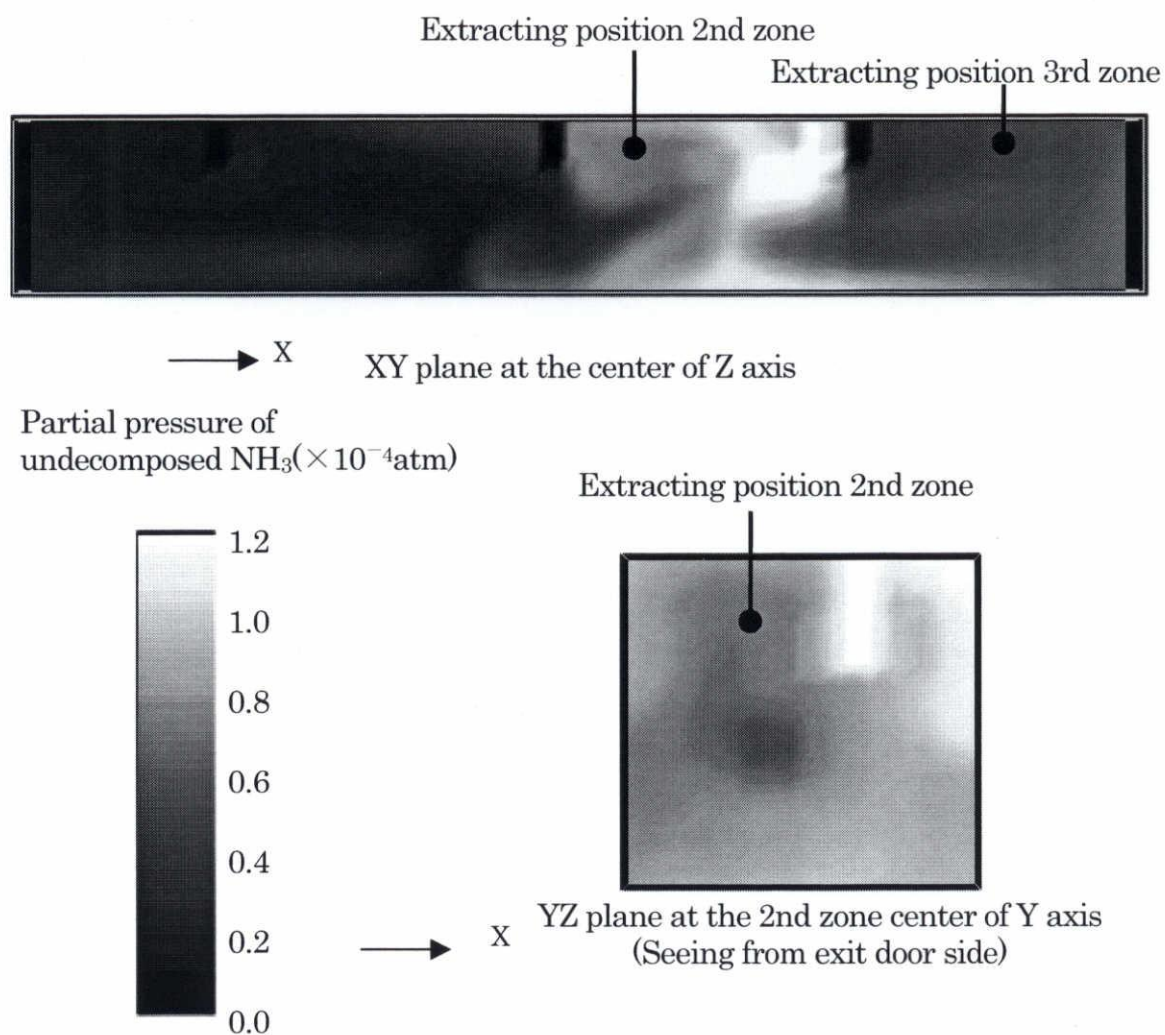


Fig. 4-15 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Experimental No.6-4).



下側壁面(メッシュベルト)付近を除き、第3ゾーンの未分解NH<sub>3</sub>分圧は第2ゾーンに比較して低い。しかし製品はメッシュベルト上を通過するものであり、メッシュベルト付近では第2ゾーンとほぼ同じ値を示しているため、実製品の浸炭窒化は第2,3ゾーンで進行するものと考えられる。したがって第3ゾーンの雰囲気採取位置が下側壁面から離れている場合、雰囲気管理を実施しても実製品が予測通りに処理されない可能性がある。連続炉では、雰囲気採取位置をメッシュベルト付近にすれば、浸炭窒化処理の雰囲気管理をより正確に実施することができると考えられる。

#### 4.3.5 実測値との比較

解析結果の確からしさを検証するため、2節での雰囲気の場合ムラ調査結果(Table4-3, 4-4 参照)と本章で得られた解析結果を Table4-7 にて比較した。炉の形状 2 水準×未分解 NH<sub>3</sub> 分圧 2 水準の計 4 条件において解析結果は実測値とおよそ合致することが分かった。したがって NH<sub>3</sub> の分解反応を考慮した本解析は、炉内の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧分布の予測に適用できると考えられる。炉内体積が大きい実生産炉では浸炭窒化処理中の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の場所ムラが大きくなるが、流体解析によって NH<sub>3</sub> の分布状態を把握すれば、雰囲気採取口を雰囲気管理に適した位置、例えば、製品周辺と同程度の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の位置に設置できる。したがって第 3 章までに構築した窒素濃度分布予測方法は生産現場でも有効に活用可能である。

また Table4-7 に、第 2 章の EPMA の分析対象であった試験片設置位置付近における未分解 NH<sub>3</sub> 分圧を併記した。窒素濃度分布予測式の構築に用いた雰囲気の実測値は、炉内天井近傍(Fig.4-1 参照)より採取しているものである。したがって炉内天井近傍の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧と試験片周辺の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の差が大きい場合、得られた窒素濃度分布予測式の信頼性は低いと言える。しかしこの流体解析によれば雰囲気採取位置での未分解 NH<sub>3</sub> 分圧が  $2.3 \times 10^{-3} \text{atm}$  の時の試験片設置位置での

未分解 NH<sub>3</sub> 分圧は  $2.0 \times 10^{-3}$  atm、雰囲気採取位置での未分解 NH<sub>3</sub> 分圧が  $9.5 \times 10^{-4}$  atm の時の試験片設置位置での未分解 NH<sub>3</sub> 分圧は  $8.5 \times 10^{-4}$  atm であり、その差は少ない。したがって、第 3 章で得た窒素濃度分布予測式の信頼性は高いと考えられる。

Table 4-7 Comparison of experimental and calculation results.

The type of Furnace	Experimental No.	Extracting position of the atmospheric gases	Partial pressure of undecomposed NH <sub>3</sub> ( $\times 10^{-3}$ atm)	
			Average measured value	Calculated value
Batch type furnace	6-1	100	2.30	2.30
		300	2.00	2.10
		Specimen setting position <sup>1)</sup>	—	2.00
	6-2	100	0.95	0.95
		300	0.63	0.90
		Specimen setting position <sup>1)</sup>	—	0.85
Continuous Furnace	6-3	2nd zone	2.47	2.40
		3rd zone	2.00	1.90
	6-4	2nd zone	0.81	0.80
		3rd zone	0.74	0.60

1)See Fig.4-12

#### 4. 4 考察

現在 SUJ2 の浸炭窒化処理は多くの熱処理炉で実施されているが、雰囲気を攪拌するためのファンの回転数は様々であり、また、ファンが設置されていない場合もある。しかし前節の計算結果によれば  $\text{NH}_3$  はその分解反応により炉内に不均一な分布状態を形成し易く、浸炭窒化処理の品質安定のためのファンの役割は大きいものと推測される。そこで未分解  $\text{NH}_3$  分圧分布に及ぼすファンの回転速度の影響を流体解析によって比較し、考察した。

バッチ型熱処理炉のファンの回転数を 60, 300, 3000rpm に変更して計算した結果を Fig.4-16～4-18 に、量産用連続炉のファンの回転数を 1500, 3000rpm に変更して計算した結果を Fig.4-19, 4-20 に示す。但し、他の境界条件は、バッチ型熱処理炉の場合、2 節の実験番号 6-1 を模擬し、量産用連続炉の計算の場合、実験番号 6-3 を模擬している。

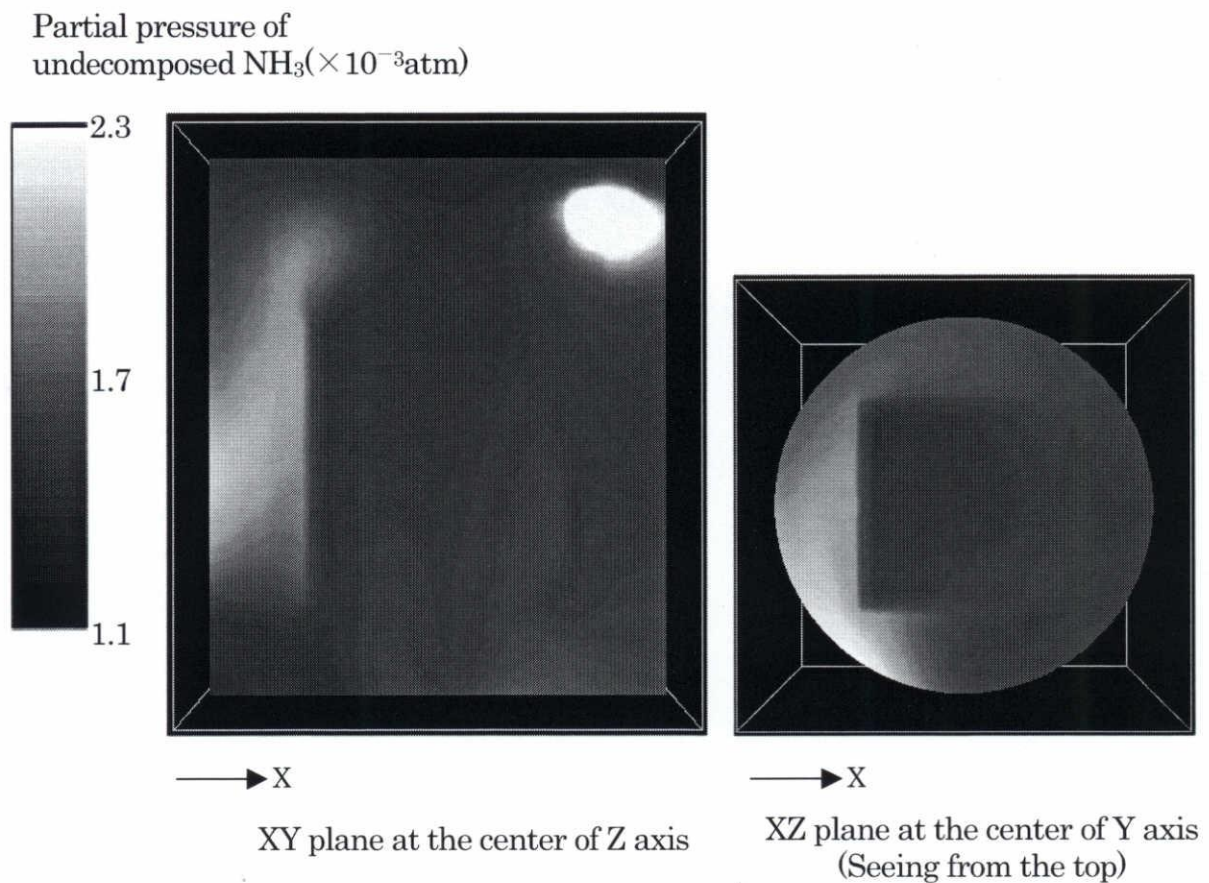


Fig. 4-16 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Rotation speed of fan is 60rpm).

Partial pressure of  
undecomposed  $\text{NH}_3$  ( $\times 10^{-3}\text{atm}$ )

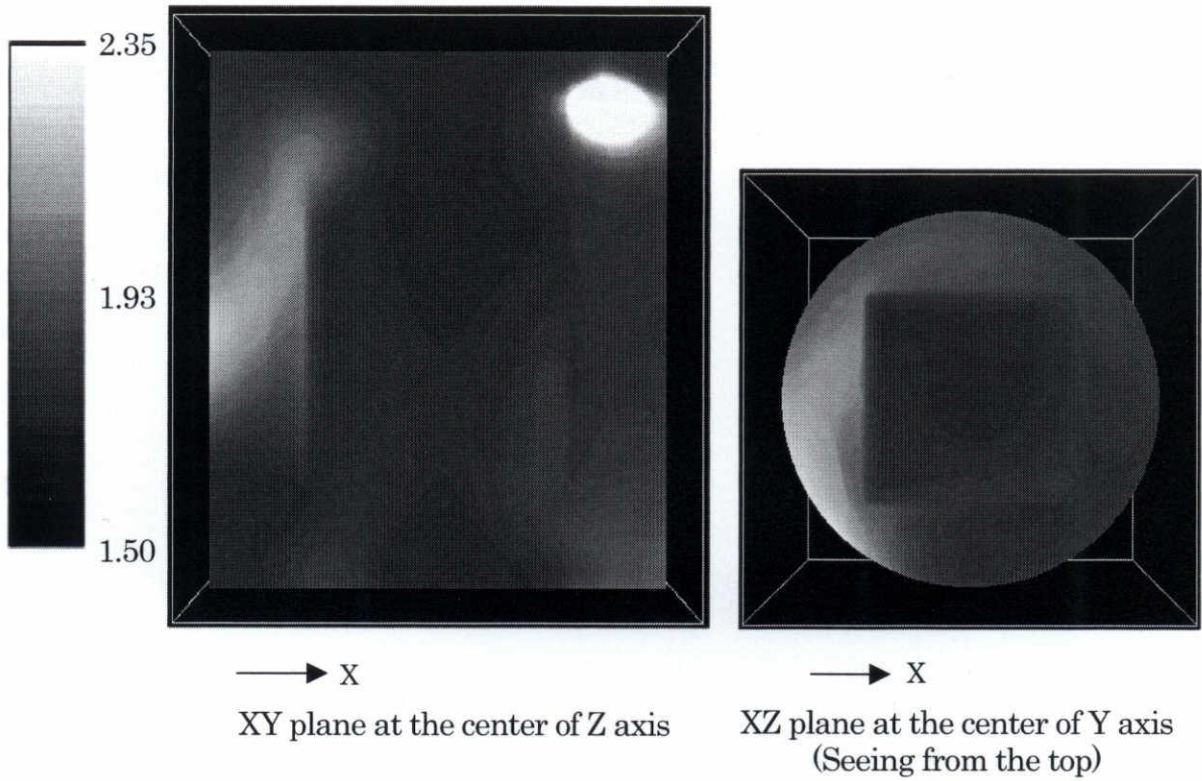


Fig. 4-17 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Rotation speed of fan is 300rpm).

Partial pressure of  
undecomposed  $\text{NH}_3$  ( $\times 10^{-3}\text{atm}$ )

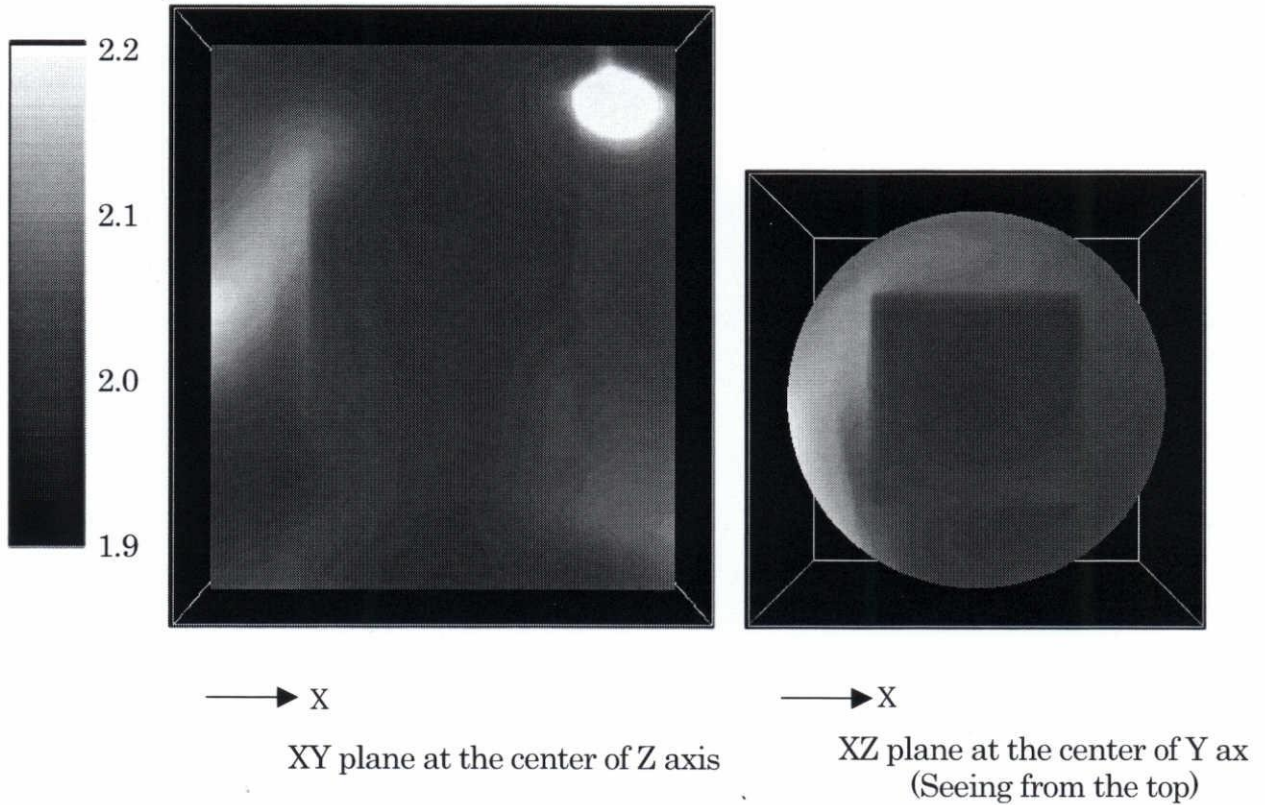


Fig. 4-18 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Rotation speed of fan is 3000rpm).



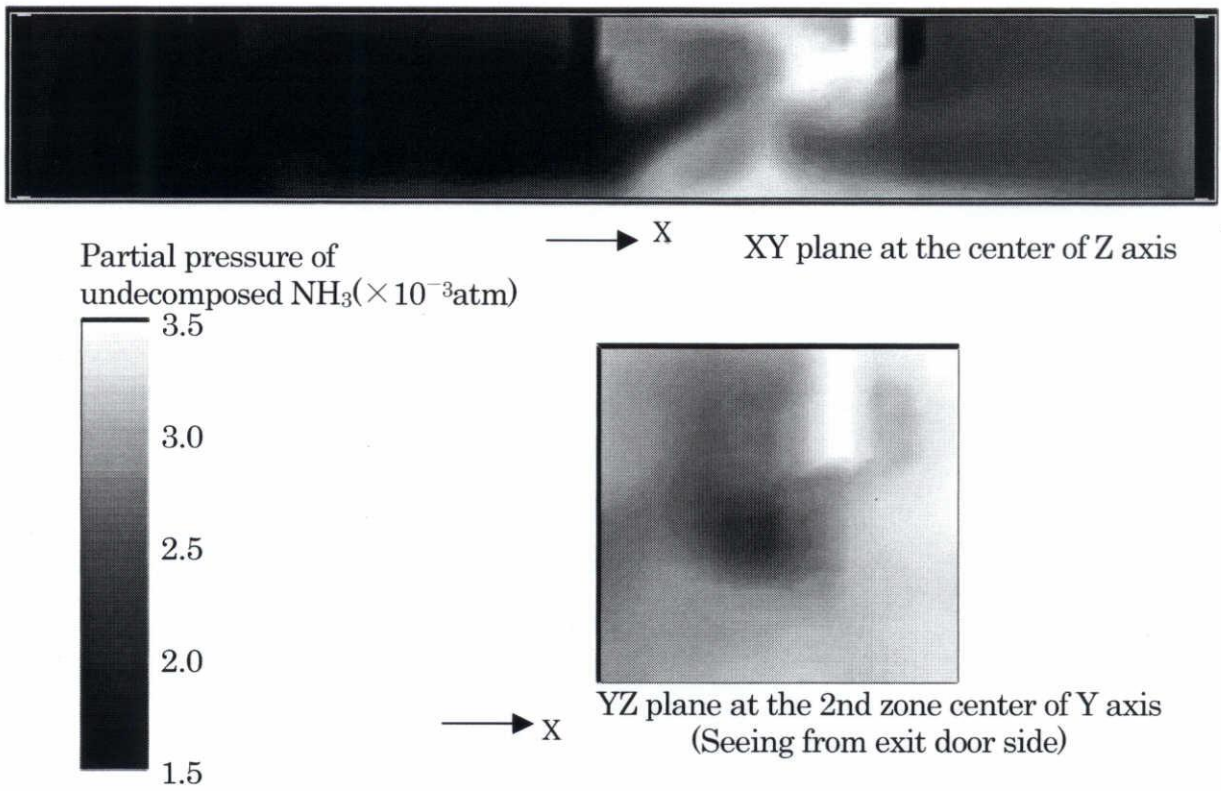


Fig. 4-19 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Rotation speed of fan is 1500rpm).

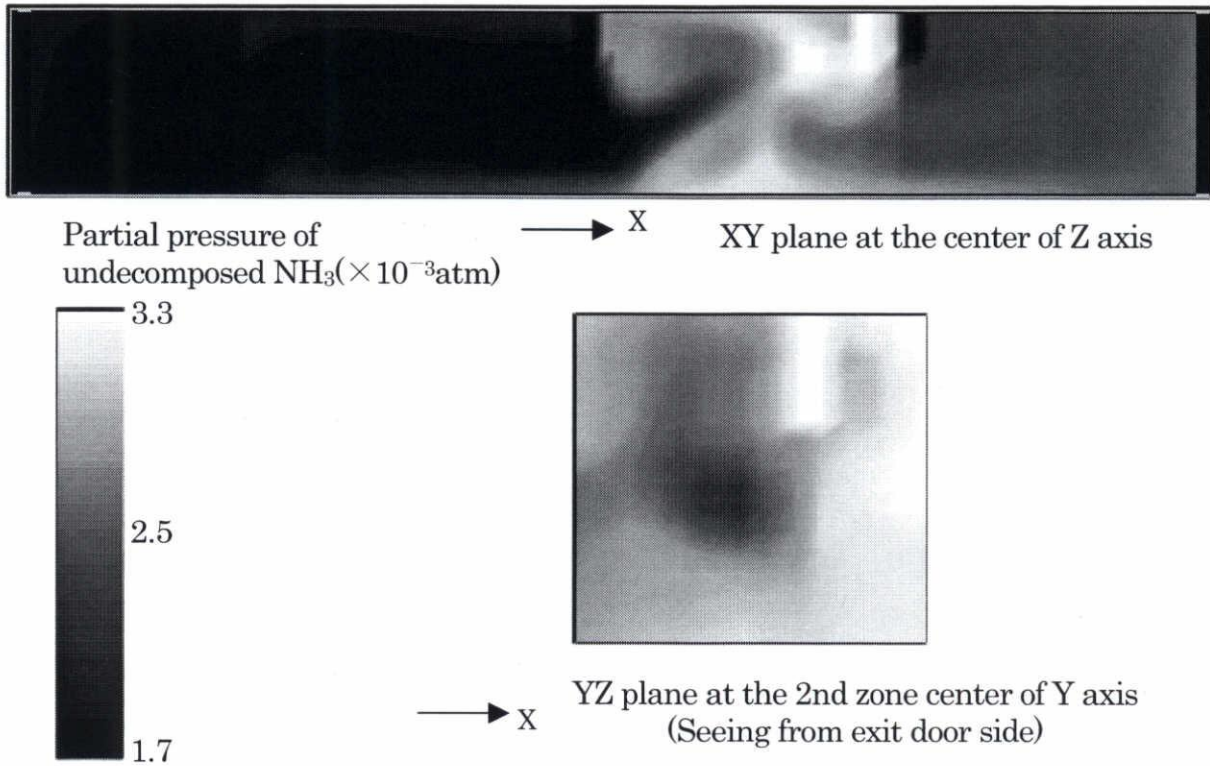


Fig. 4-20 Undecomposed  $\text{NH}_3$  distribution (Rotation speed of fan is 3000rpm).

未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の分布形状は、ファンの回転数が変化してもバッチ型熱処理炉、量産用連続炉ともに大きな変化は生じていない。しかしファンの回転数が大きいほど、未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の最大値と最小値の差は小さくなることが分かった(Fig.4-16~4-20 中のスケール参照)。バッチ型熱処理炉ではファン回転数 60rpm の未分解 NH<sub>3</sub> の分圧差が  $6.0 \times 10^{-4}$ atm 程度であるのに対し、ファン回転数が 3000rpm の時は  $1 \times 10^{-4}$ atm 程度に減少する。量産用連続炉ではファン回転数 300rpm の第 2、3 ゾーンの未分解 NH<sub>3</sub> 分圧差が  $1.5 \times 10^{-3}$ atm 程度(Fig.4-14 参照)であるのに対し、ファン回転数が 3000rpm の時は  $8 \times 10^{-4}$ atm 程度に減少する。

したがって浸炭窒化処理には炉内ファンが必要であり、その回転数を可能な限り速くすることで、雰囲気管理をより正確に実施することができると考えられる。

#### 4. 5 結言

浸炭窒化処理は  $\text{NH}_3$  を連続的に炉内に添加して、非平衡の  $\text{NH}_3$  分圧を定常状態に保って成立していると考えられる。そのため、炉内体積が大きい実生産炉では未分解  $\text{NH}_3$  分圧の場所ムラが生じることが想定される。その場合、浸炭窒化処理の雰囲気管理を実施しても鋼中窒素濃度分布が予測通りにならない可能性がある。本章ではこの問題を解決するための方法を検討した。以下にその結果をまとめる。

1) 実験に用いたバッチ型熱処理炉、および量産用連続炉の浸炭窒化処理時における未分解  $\text{NH}_3$  分圧の場所ムラ有無を実際に調査した結果、双方とも場所ムラが生じていた。

2) 十分に浸炭窒化処理された炉壁において、反応速度次数を 2 次と近似して浸炭窒化処理中 ( $850^\circ\text{C}$ ) の  $\text{NH}_3$  の分解反応速度を算出した結果、 $\text{H}_2$  分圧  $0.32\text{atm}$  の時は  $25(\text{atm}^{-1}\text{s}^{-1})$ 、 $\text{H}_2$  分圧  $0.39\text{atm}$  の時は  $7.6(\text{atm}^{-1}\text{s}^{-1})$  となり、 $\text{H}_2$  分圧の影響が認められた。

3)  $\text{NH}_3$  の分解反応速度を考慮した流体解析を行って未分解  $\text{NH}_3$  分圧の分布状態を計算したところ実測値とよく合致した。したがって流体解析は炉内の未分解  $\text{NH}_3$  分圧分布の予測に適用できると考えられる。第 3 章までに構築した窒素濃度分布予測式は、雰囲気管理に適した位置に雰囲気採取口を設置することによって実生産炉でも適用可能である。

4) 浸炭窒化処理の雰囲気管理を正確に実施するための方法として、例えば以下を提案する。

- ・バッチ型熱処理炉で、少なくとも本論文と同形状の場合、雰囲気採取位置はバスケット直上に設置した方が良い。

- ・連続炉では、雰囲気採取位置をメッシュベルト付近に近づけた方が良い。

- ・浸炭窒化処理には炉内ファンが必要であり、ファンの回転数は可能な限り速くした方が良い。

#### 4. 6 文献

- 1) I. Zszek Maldzinski, ANALIZA PRZYCZYŃ NIEJEDNORODNOŚCI SKŁADU CHEMICZNEGO ATMOSFER AZOTUJĄCYCH W RETORCIE PIECA ORAZ JEJ WPLYW NA KINETYKĘ WZROSTU WARSTWY AZILOWANEJ, INŻYNIERIA POWIERZCHNI, 2, (2001), p.9
- 2) H. Kurabe, Some Behaviors of Ammonia Gas in Carbonitriding, vol.59, (1973), p.1251
- 3) 村上周三, CFD による建築・都市の環境設計工学, 東京大学出版会, (2000), p.200
- 4) 矢川元基, 流れと熱伝導の有限要素法入門, 培風館, 東京, (1983), p.10
- 5) 荒川忠一, 数値流体工学, 東京大学出版会, (1994), p.98
- 6) 日本機械学会編, 伝熱工学資料 改訂第4版, 丸善, 東京, (1986), p.362
- 7) 金澤孝文ら, 無機工業化学 現状と展望, 講談社サイエンティフィク, (1994), p.54
- 8) M. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts, ACTA PHYSICOCHIMICA U.R.S.S., 12, (1940), p.327
- 9) 杉原剛介ら, 化学熱力学中心の基礎物理化学 改訂第2版, 学術図書出版社, (2003), p.234
- 10) 柴田茂雄, 物理化学の理解, 丸善株式会社, (2000), p.117
- 11) 橋本健治, 反応工学 改訂版, 培風館, (1993), p.67



## 第5章 総括

本研究は、生産現場で直接採用可能な過共析鋼の高温2相域(オーステナイト+(Cr,Fe)<sub>3</sub>Cの2相)での浸炭窒化処理技術を開発することを目的とした。

第2章で浸炭窒化処理の窒素侵入挙動を実験によって調査し、第3章でそれを基にした鋼中窒素濃度の予測方法を考案した。これにより浸炭窒化処理条件のNH<sub>3</sub>の添加量や炭素の活量を熱処理技術者の経験や勘に頼ることなく決定でき、間接的に鋼中窒素濃度分布を管理することが可能になった。第4章では実生産炉で発生しやすい問題である炉内の未分解NH<sub>3</sub>分圧の場所ムラへの対策方法を検討し、雰囲気管理に対してより適切な雰囲気採取位置を提案した。本研究によって得られた結果を以下に要約する。

第1章は緒言であり、本研究の背景として浸炭窒化処理技術に対する従来の研究を要約した。従来の窒素の侵入メカニズムについての研究は理論面が主体のものや、低温での窒化処理に特化したものが多く、実用面で有効な結果が少ないことを述べた。また、本論文の目的を示した。

第2章では、バッチ型熱処理炉を用いた実験により浸炭窒化処理時の窒素侵入挙動を調査した。その結果、窒素侵入量は炭素の活量 $a_C$ 、未分解NH<sub>3</sub>分圧、H<sub>2</sub>分圧、浸炭窒化処理時間によって決定され、 $a_C$ が小さいほど、未分解NH<sub>3</sub>分圧が大きいほど(上限まではほぼ比例的)、H<sub>2</sub>分圧が小さいほど(反比例的)、窒素侵入量は増加することが分かった。また、実用上一般的なH<sub>2</sub>分圧では未分解NH<sub>3</sub>分圧が0.002atm以上になると窒素濃度は上限を示し(本研究ではこれを窒素濃度の飽和値と定義している)、窒素濃度の飽和値は $a_C$ が小さいほど高くなることが分かった。加えて、表面窒素濃度が平衡濃度に到達するにはある程度の時間を要することも明らかになった。また、過共析鋼の浸炭窒化処理を $\gamma+\theta$ の2相域で実施する場合、析出物の消失を防ぎつつ煤の発生を防ぐために炭素の活量 $a_C$ は0.9~0.95程度で実施することが望ましいと考えられる。

第3章では第2章での実験結果を基に、浸炭窒化処理中の雰囲気組成から鋼中の窒素濃度分布を高い精度で予測する予測式を構築した。SUJ2への浸炭窒化処理(850°C)の場合、窒素移行係数 $\beta_N$ は $1.7 \times 10^{-7}$  (g/mm<sup>2</sup>s)、平衡定数 $K_x$ は0.006であり、窒素の拡散係数(850°C)が(5-1)式で近似されることを実験結果より算出した。

$$D = 6.8 \times 10^{-7} \exp(130 \cdot N) \quad (5-1)$$

ここで、 $D$  : 拡散係数(mm<sup>2</sup>/s)、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)

これらから構築した窒素濃度分布予測式は(5-2)式になった。

$$\int_0^{t_i} 1.7 \times 10^{-7} \cdot \left( \frac{[P_{NH_3}]}{0.006 \cdot [P_{H_2}]^{1.5}} \cdot \left( 0.0223 - 1.022 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[P_{CO}]^2}{[P_{CO_2}]} \right) - N_s \right) dt = \rho \int_0^{\infty} N_s \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{6.8 \times 10^{-7} \exp(130 \cdot N) \cdot t_i}} \right) \right\} dx \quad (5-2)$$

ここで、 $P_{NH_3}$  : 未分解NH<sub>3</sub>分圧(atm)、 $P_{H_2}$  : H<sub>2</sub>分圧(atm)、 $P_{CO}$  : CO分圧(atm)、

$P_{CO_2}$  : CO<sub>2</sub>分圧(atm)、 $N_s$  : 表面窒素濃度(重量比率)、 $N$  : 窒素濃度(重量比率)、

$\rho$  : 鉄の比重( $7.85 \times 10^{-3}$ g/mm<sup>3</sup>)、 $t_i$  : 浸炭窒化処理時間(s)、 $x$  : 被処理材の表面からの距離(mm)

偏りのない様に実験条件を選択し、窒素濃度分布の予測値と実測値を比較した結果、両者はあらゆる条件でよく合致した。したがってこの窒素濃度分布予測式は、少なくとも実用上の浸炭窒化処理条件の全範囲において適用可能であると考えられる。この窒素濃度分布予測式と浸炭窒化処理時の雰囲気管理により、鋼中窒素濃度分布を間接的に管理することが可能になった。

第4章では、未分解NH<sub>3</sub>分圧の場所ムラについて検証した。炉内体積が大きい実生産用の熱処理炉では、未分解NH<sub>3</sub>分圧に場所ムラが発生することが想定される。その場合、浸炭窒化処理の雰

雰囲気管理を実施しても鋼中窒素濃度分布が予測通りにならない可能性がある。実際に未分解  $\text{NH}_3$  分圧の場所ムラを調査したところ、バッチ型熱処理炉、および、連続型熱処理炉において場所ムラが発生し得ることが明らかになった。この問題を解決するため、 $\text{NH}_3$  の分解反応速度を考慮した流体解析を行って未分解  $\text{NH}_3$  分圧分布を計算し、実測値と比較した。両者はよく合致することが確認され、計算による未分解  $\text{NH}_3$  分圧の分布の把握は有効であることが分かった。この計算結果によれば雰囲気管理に適切な雰囲気採取口の位置は、バッチ型熱処理炉ではバスケットの直上、連続型熱処理炉では製品を設置するベルトコンベアの直上であると言える。場所ムラが生じる実生産炉においても雰囲気採取口の位置を適切にすれば、雰囲気管理による鋼中窒素濃度分布の間接的な管理が可能である。

これらの研究成果は実際の工場に実用展開可能な成果であると言える。

## 謝辞

本論文を学位論文として纏めるにあたり、熱心なご指導と貴重なご意見を賜った三重大学 大学院工学研究科 鈴木実平教授に深く感謝の意を表します。また、三重大学 大学院工学研究科 鈴木泰之教授、三重大学 大学院工学研究科 牧清二郎教授、三重大学 大学院工学研究科 中村裕一准教授には、本論文を纏めるにあたって副査としてご指導いただき、数々の有益なご助言を頂きましたことを、心より感謝いたします。

また、本研究の推進のために不断の激励を賜るとともに、各種の便宜を図っていただいたNTN(株) 要素技術研究所 川瀬達夫所長、前田喜久男副所長、松原幸生主幹、中島碩一囑託に深く感謝いたします。

研究業績

種類別	著者、題目、発表・発行掲載紙名、巻(発表・発行年月日)、頁
関連研究 論文 (審査付)	<p>○ 大木力, SUJ2 の浸炭窒化処理に及ぼす炭素の活量およびベースガス組成の影響, 鉄と鋼, 93 巻, 1 号, (2007), pp.44-48</p> <p>○ 大木力, SUJ2 の浸炭窒化処理後の窒素濃度分布予測, 鉄と鋼, 93 巻, 3 号, (2007), pp.220-227</p> <p>○ 大木力, 浸炭窒化処理中の未分解 NH<sub>3</sub> 分圧の炉内分布, 鉄と鋼, 94 巻, 2 号, (2008), pp.42-50</p>
国際会議 Proceeding	<p>○ C. Ohki, Improving Rolling Contact Fatigue Life of Bearing Steels through Grain Refinement, SAE TECHNICAL PAPER SERIES, (2004), 2004-01-0634</p> <p>○ C. Ohki, Improving Rolling Contact Fatigue Life of Bearing Steels through Grain Refinement, Synopses of the International Tribology Conference, (Kobe 2005-6), p.188</p>
論文 (無審査)	<p>○ C. Ohki, Kikuo Maeda, Hirokazu Nakashima, Improving Contact Fatigue Life of Bearing Steels through Grain Refinement, NTN Technical Review, vol.71, (2003), pp.2-7</p> <p>○ C. Ohki, The Atmosphere Control Method for JIS-SUJ2 on Carbonitriding Processes, NTN Technical Review, vol.74, (2006), pp.42-49</p> <p>○ 大木力, 結晶粒微細化強化による軸受鋼の性能向上, 月刊トライボロジー, vol.200, (2004), pp.15-17</p>
講演	<p>○ 大木力, 前田喜久男, モデル圧痕形状による軸受材質の評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (東京 2000-5), pp.169-170</p> <p>○ 大木力, 転動疲労寿命に及ぼす結晶粒微細化強化の影響, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (新潟 2003-11), pp.417-418</p> <p>○ 大木力, 転動疲労寿命に及ぼす結晶粒微細化処理の影響, CAMP-ISIJ, vol.16, (2003), p.1447</p> <p>○ 大木力, 軸受の異物混入潤滑寿命、強度、寸法安定性に及ぼす結晶粒微細化処理の影響, CAMP-ISIJ, vol.16, (2003), p.1448</p>

○	大木力, 川北雅之, 高炭素鋼への浸炭窒化処理に及ぼす炭素の活量の影響, 日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (東京 2006-6), pp.5-6
○	大木力, 川北雅之, 高炭素鋼への浸炭窒化処理に及ぼすベースガス分圧の影響, 日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (東京 2006-6), pp.17-18
○	大木力, 軸受鋼の結晶粒微細化強化に及ぼす混粒組織の影響, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (東京 2008-5), pp.291-292
関連特許 (権利化済み)	
○	大木力, 軸受部品の熱処理方法および軸受部品, 特許第 3905429 号
○	大木力, 軸受部品および転がり軸受, 特許第 3905430 号
○	大木力, 軸受部品および転がり軸受, 特許第 3961460 号
○	大木力, 鋼の熱処理方法および鋼, 特許第 3987023 号
○	大木力, 軸受部品および転がり軸受, 特許第 3990212 号
○	大木力, 軸受部品および転がり軸受, 特許第 399213 号
○	大木力, 前田喜久男, 転がり軸受, 特許第 4000105 号
表彰	
	日刊工業新聞社主催第 4 回日本モノづくり部品大賞(2006)奨励賞受賞 NTN 株式会社, FA 処理軸受
その他 論文 (無審査)	
○	C. Ohki, The Application of Computer Simulation for Heat treatment, NTN Technical Review, vol.69, (2001), p.61-68
講演	
○	大木力, 大型軸受部品の熱処理変形解析, 第 52 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集(大阪 2001-5), pp.29-30
○	大木力, 半円形状の軸受部品における熱処理変形解析, 第 52 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (大阪 2001-5), pp.31-32
○	大木力, 熱流体解析の熱処理シミュレーションへの適用, 第 54 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (名古屋 2002-5), pp.29-30
○	大木力, 坂公恭, 野正泰和, 転動疲労時の超長寿命領域における新しい疲労組織について, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (新潟 2003-11), pp.419-420
○	大木力, 坂公恭, 転動疲労時の超長寿命領域における新しい疲労組織について, 第 100 回転がり疲れ研究会記念大会, (名古屋 2007-12), pp.13-16