

ナイトロテック法について

石井 彌*

概要

3年ほど前、英国の一隅 LUCAS 社で生まれたナイトロテック法は、他の熱・表面処理法には見られない幅広い効果をもたらすために、欧米日で急速な普及を見せようとしている。

本稿はナイトロテック法の開発者である C. Dawes 氏が本年春オーストラリアで PR 講演を行ったときの内容をもとに書いたものである。

1. ガス軟窒化・ナイトロテックの歴史

第二次世界大戦の終戦2年後、1947年（昭和22年）にフランスで青化物/亜硫酸塩の混合熔融塩による SULFINUZ 法として世に出たところから軟窒化の歴史が始まる。

本法は“浸硫法”であるといわれたが、その後本法の本質を追求する研究により、表面層は炭素を含むイプシロン窒化鉄層であることが実証されるに至った。硫化物は単に表面に固着する黒いスス状の析出物として存在するに過ぎず、何らの有益な効果をももたらさない。通常の洗浄法ではなかなか除去できないこともあった。

SULFINUZ 法の窒化能 (Nitriding Potential) は、亜硫酸ソーダ添加により青化物を青酸塩に酸化し、次いで鋼材表面で青酸塩を触媒分解させて窒化能を高めるものであった。

LUCAS 社（英）と DEGUSSA 社（西独）は、それぞれ独自に研究・開発を進め、LUCAS 社は Activated Nitriding（活性窒化法）、DEGUSSA 社は Tuftriding（タフトライド法）として発表した。DEGUSSA 社は日本ではパーカーグループと手を組み、今日に至るまで軟窒化といえはまずタフトライドといわれるほどの地位を築いた。LUCAS 社は研究・開発段階では対等の実績を残しながらも、普及段階では完全に遅れをとった。

活性窒化法もタフトライド法も青化物単独の塩浴で空気吹込みにより青化物を青酸塩に酸化し、浸硫法では不可避の汚らしい付着硫化物の生成を防ぎ、必要な窒化能を得るものであった。

これらの処理を施した部品表面は、約1%炭素のイプシロン窒化鉄層で、炭素を含むのでヨーロッパでは窒化浸炭法と呼ばれ、日本では在来の窒化法より表面層硬度が低いために軟窒化法と呼ばれた。いずれにせよ、この時期には表面層中の炭素が塩浴より浸入してくるのか、あるいは母材からの炭素の逆拡散であるのかが分かっていなかった。したがって、イプシロン窒化鉄層に及ぼす炭素の影響は定かではなかった。

1950年代後半（昭和31～35年）に至り、気封焼入式 (sealed quench, all case…等) のガス浸炭・焼入炉が普及するようになり、その独特の生産性の高さにより、ガス軟窒化の技術が大いに発展した。この時期、1960年（昭和35年）に LUCAS 社からアンモニアと吸熱ガスの混合ガスによるガス軟窒化の特許出願が行われた。この特許出願は時期尚早の感もあり、容易に世間に認められなかった。しかし、その後の10年間に上述のガス軟窒化プロセスが、NITEMPER, OXYCAD, TRINIDING, NITRÖC 等の商標名で実用化された。その後、青化物公害が問題となり、これらの排液処理費用の上昇と、ガス式との競合とにより、熱処理用ソルトメーカーは軟窒化用に新しいソルトを開発し、SURSULF とか NEW TUFTRIDE とかの名称で新しい処理プロセスを開発し

* 日本ナイトロテック(株)技術部長
H. Ishii

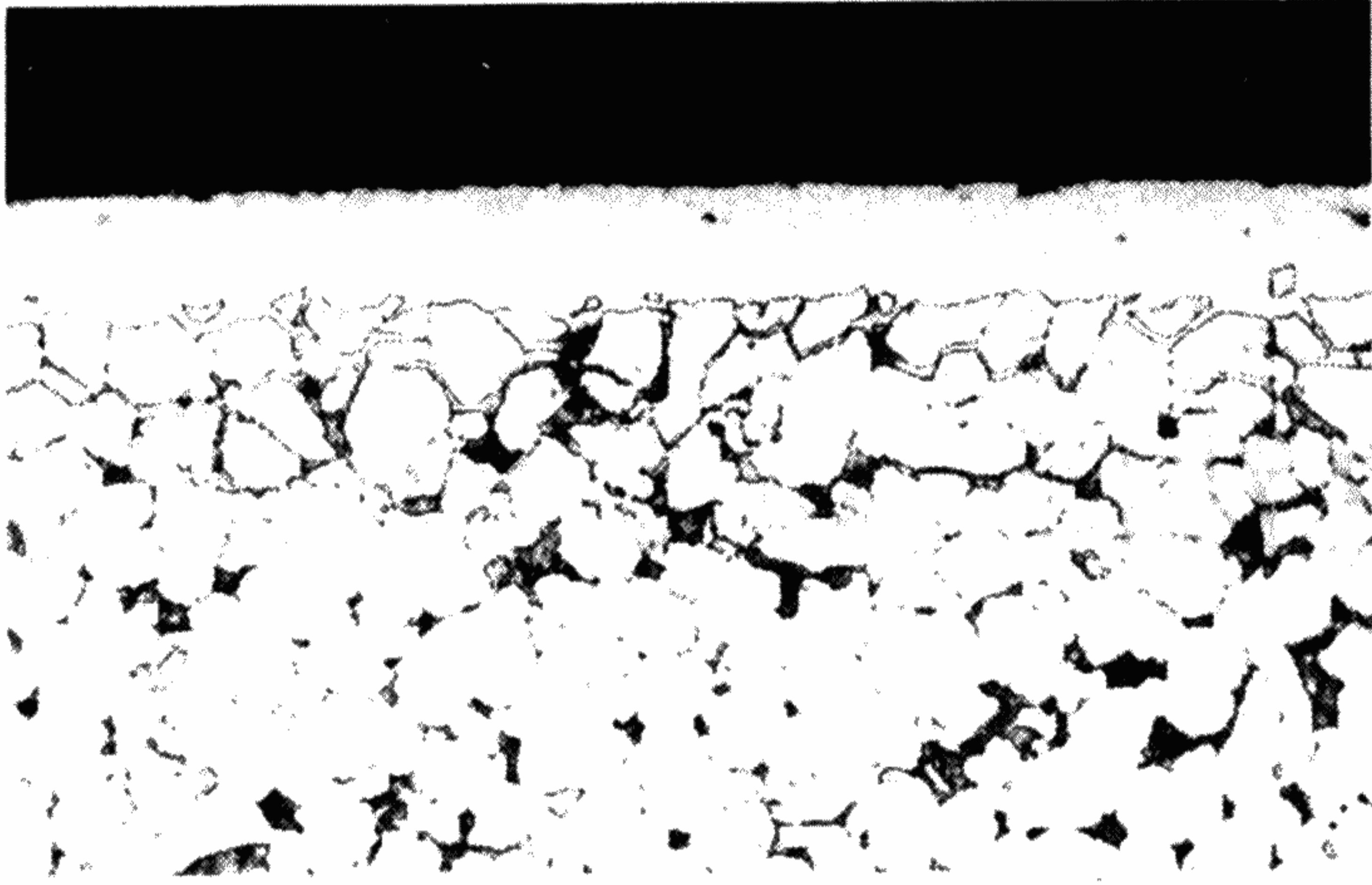


図1 Structure of non-alloy steel nitrocarburised at 570°C for 2 h

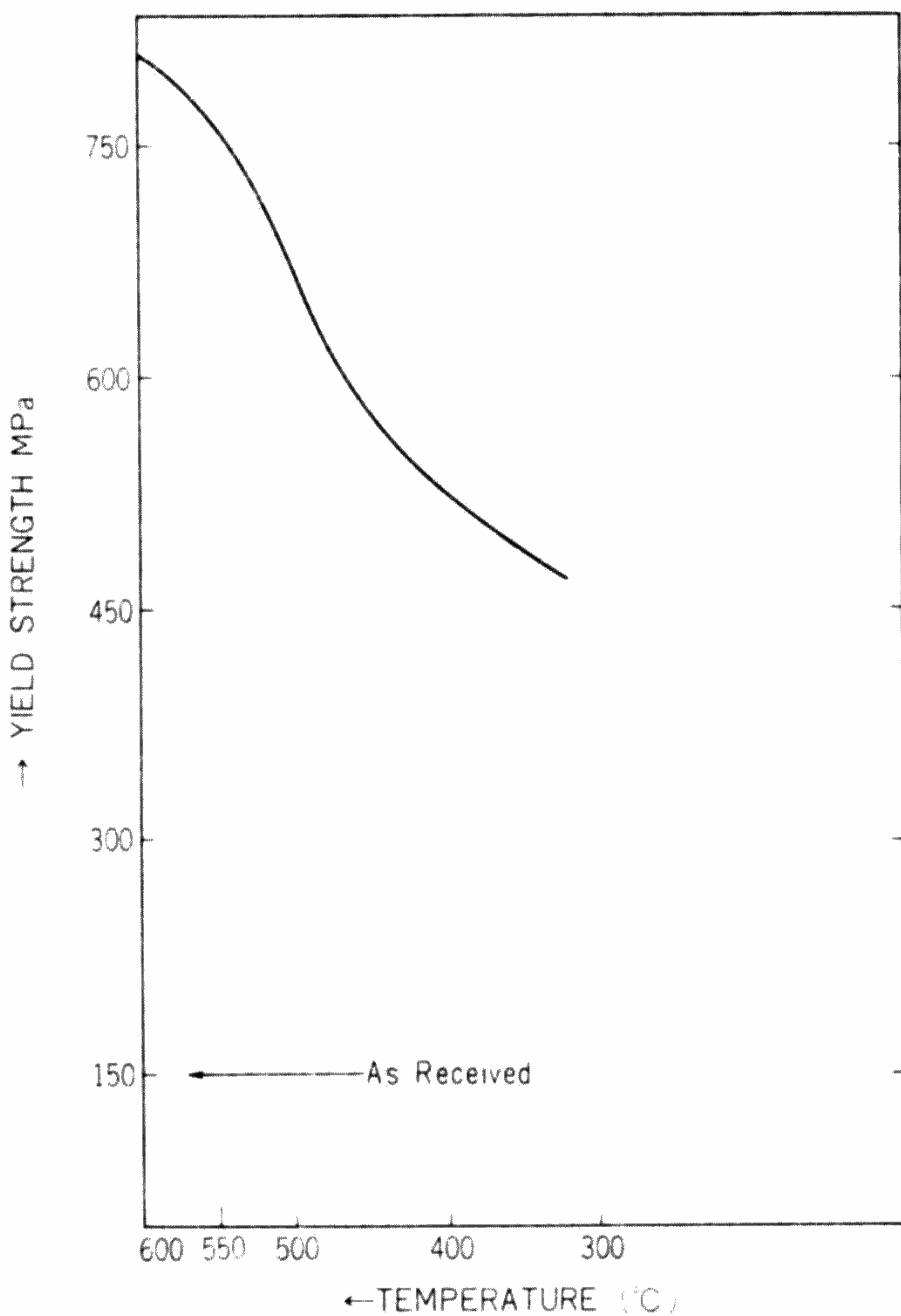


図2 Effect of component temperature prior to quenching on yield strength

た。したがって、1960年代後半（昭和35～40年）までに多くの軟窒化法が実用化された。この結果、国際連盟の熱処理用語委員会は、鉄系の窒化浸炭（軟窒化）を鋼部品の表面に窒素と炭素とが富化され、かつ窒素富化が炭素富化に勝るものである旨の定義を下した。表面層の下には拡散層も形成される（図1）。

1978～79年（昭和53～54年）の間に LUCAS 社は、広範囲にわたりガス式窒化浸炭に関する基礎データの集積を行った。この成果は、大部分既に公表されている

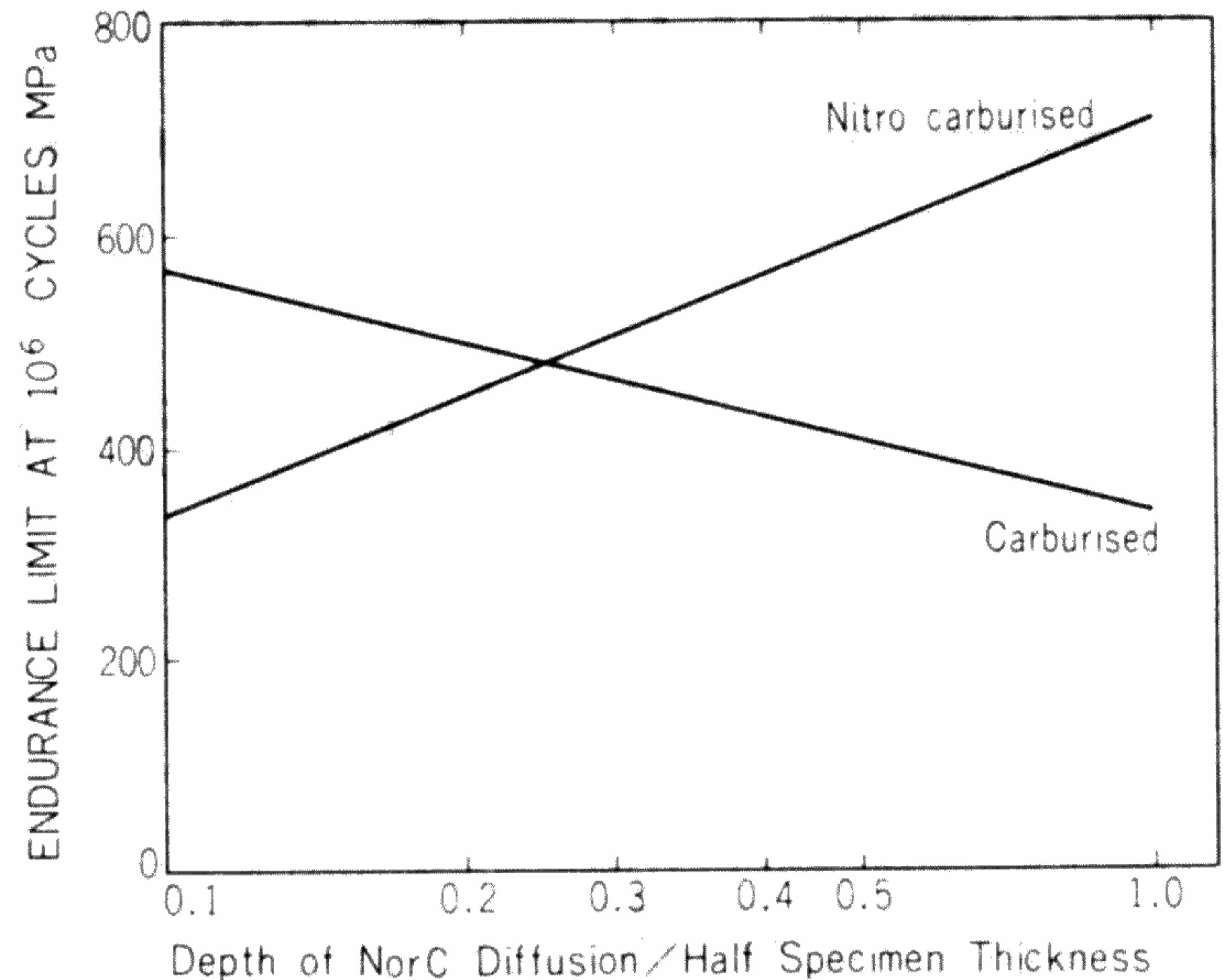


図3 Fatigue strength of nitrocarburised and carburised low carbon non-alloy steel

が、顕著な部分は、「普通鋼を窒化するためには広範囲の炉気成分を使用できるが、最も重要なことは残留アンモニア量を適確に把握することである」。

LUCAS 社では、以上のガス軟窒化法による表皮部に、空気酸化による四三酸化鉄被膜生成と、窒化鉄表面層の多孔性外層部にワックス含浸を施すことで、ガス軟窒化による効果に加えて、より一層の耐食性、摺動性、耐摩耗性、装飾性等を付与することに成功し、ナイトロテック法（NITROTEC PROCESS）として発表した。

2. 基本的性質

鋼材表面での高濃度の窒素により最表面の $25\ \mu\text{m}$ では図2に示すように窒化鉄イプシロン相 (Fe_3N) が現れ、この部分は極めて硬く ($\text{Hv}\ 800$ 以上)、また、その外層部は微細多孔層となっている。この種の表面層は以下のような基本的性質を付与することとなる。すなわち

- 1) 浸炭、又は浸炭窒化に勝る耐摩耗性。
- 2) 非鉄系焼結ベアリング類似の性能を持つ微細多孔質層の保油性。

さらに、イプシロン相の下部には窒素富化された拡散層部分があり、強度・疲労限の向上に寄与する。現実の向上度は、部材が冷却されるとき温度、処理時間、冷却速度、肉厚によって決まる。例えば、強度・疲労限を最大限に発揮させようとするれば、部材温度が 500°C まで下がらないうちに冷却しなければならない。

部材が焼入槽に浸漬されてからは、強度要素（耐力）と歪とを決めるように冷却する必要がある。

図3には、疲労限が窒素拡散深さによって決まり、更に十分な時間をかければ、部材断面全体にわたって最高の疲労限が得られることを示してある。このことは、他の表面硬化法、例えば普通鋼の浸炭、又は浸炭窒化及び

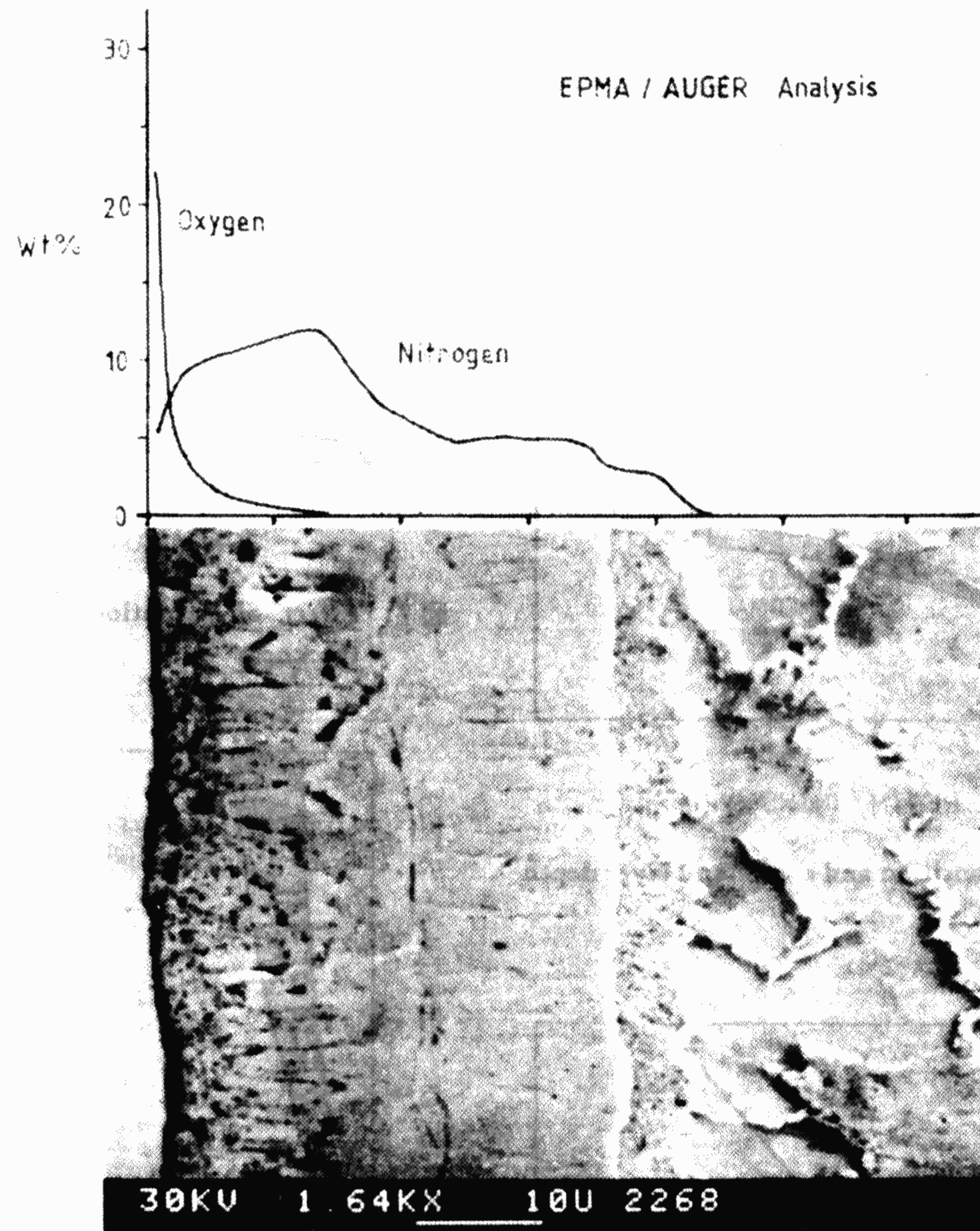


図4 Electron microprobe analysis of Nitrotec layer

合金鋼の窒化では、疲労限向上は表面に圧縮応力が発生することで得られるのと対照的である。表面の圧縮応力は内部の引張り応力とバランスすることになるので、疲労限向上には自ずと限界がある。

3. ナイトロテックへの発展

近年に至り、ガス軟窒化の応用範囲が拡大されたが、当然より以上の品質特性が要求されるようになり、ナイトロテックはユーザーのニーズに応えるべく耐食性、装飾性の改善を施した。特に酸化と焼入後のワックス処理とにより、大幅な耐食性、潤滑性、装飾性の改善がなされることになった。

この窒化、酸化及びワックス処理よりなる処理手順は、ナイトロテックの一連の処理の基本となっているものである。NITROTEC という名称は、これら3つの基本的な処理手順を表したものとなっている。

- NITR-iding 窒化
- O-xidising 酸化
- pro-TEC-tion (防食) 保護

LUCAS社はナイトロテックの実用化に踏み切ったが、耐食性・装飾性の向上のみならず、強度・疲労限・

摺動性についても改善されることが分かった。このことは在来の多くの処理法、例えばメッキ、プラズマスプレー等は、耐食性と装飾性を付与するが、部材の強度までは向上させないのと対照的である。

ナイトロテックの窒化条件は一般の軟窒化に類似しているが、強調しておきたいのは、事後の酸化工程に対応した適切な表面組織と組成とを得るようにするという点である。

この点については、経験によれば、窒化条件：時間・温度が巧みに組合わされ、イプシロン層が図4に示すように約半分の厚さにわたり、十分な空隙、又は気孔部を有するよう設定されたときに、優れた酸化反応性が得られることが分かった。したがって、低炭素鋼は図5に示すように、同一の処理条件では気孔度が多くなり、処理の難しい材料といえる。であるから、材質によりナイトロテック条件設定を変更する必要がある。事後の酸化工程により酸化膜について図4に示される多孔層と同等の深さまで酸素が浸透する。

X線回析によれば、酸化物の組成はマグネタイト (Fe_3O_4) であり、耐食性試験によればマグネタイト厚さが約 $1\mu m$ のとき耐食性が最大となる。酸化条件は、

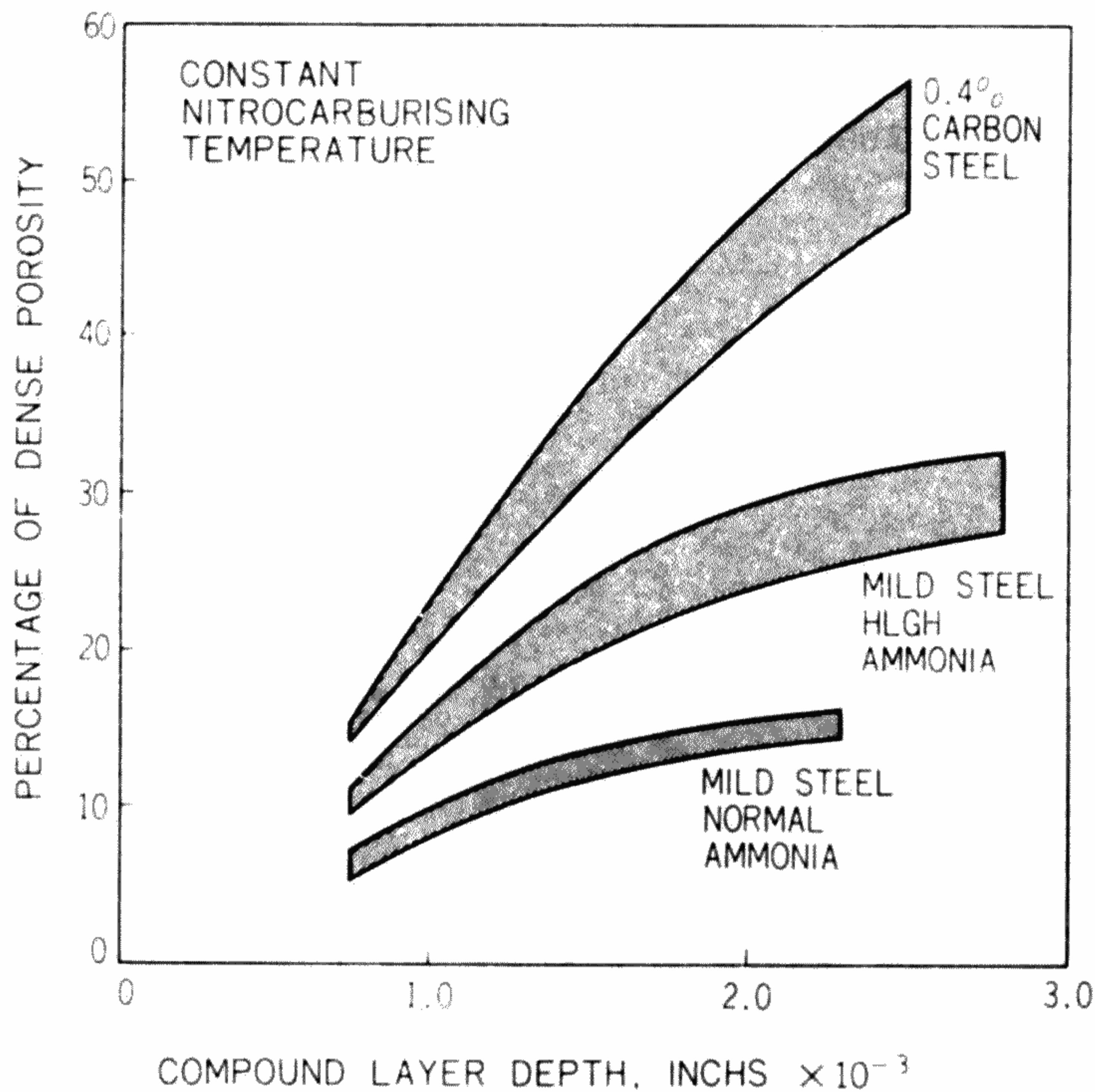


図5 Effect of material composition and compound layer depth on porosity content

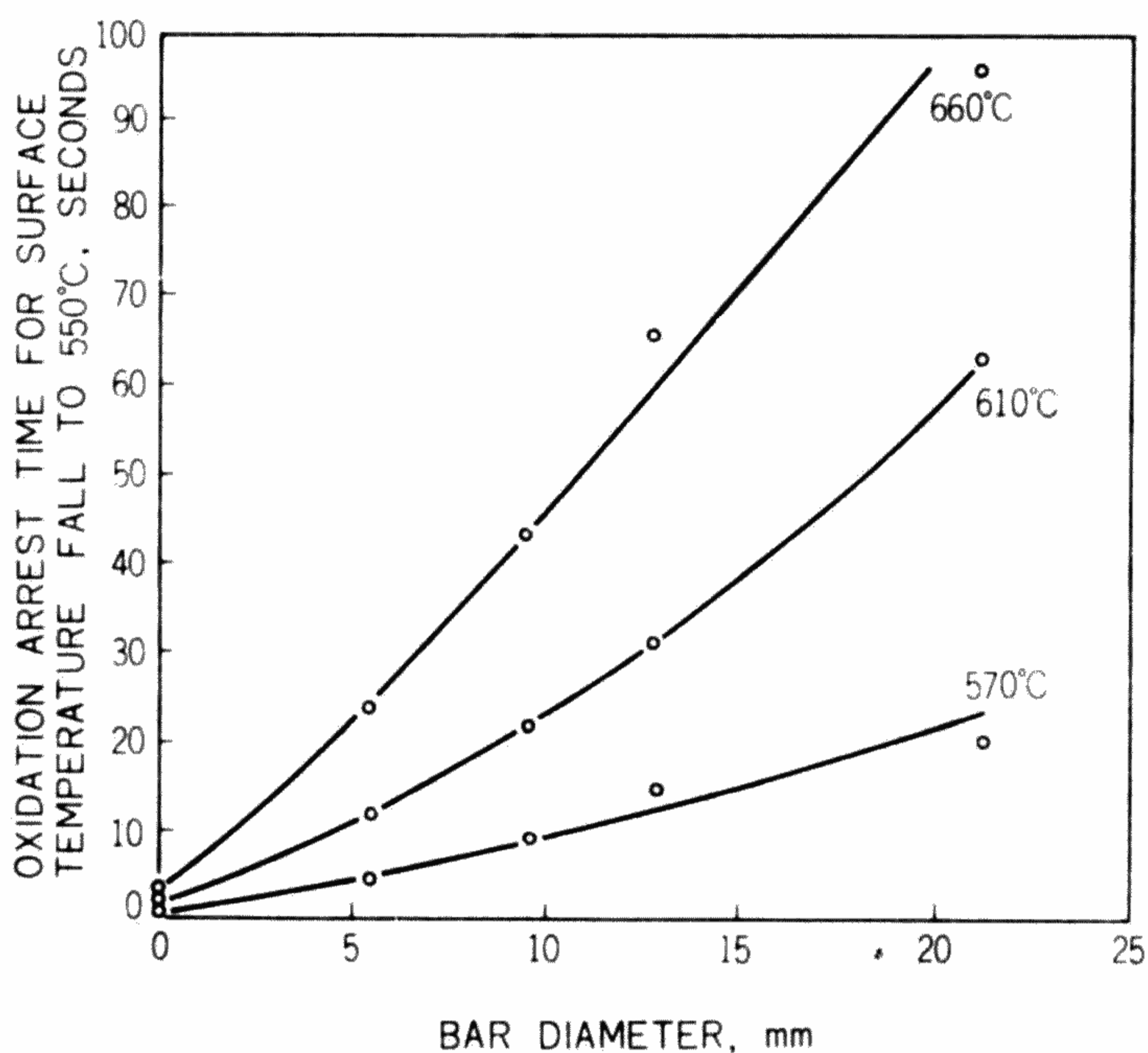


図6 Effect of treatment temperature and component section time on oxidation time

関連のナイトロテック処理法の指定事項によって設定される。例えば、基本のナイトロテック処理手順に最も経済的に酸化工程を導入するには、窒化工程の後、焼入工程の前に、酸化停滞 (Oxidation Arrest) を設けるのがよい。この方法は“瞬間酸化” Flash Oxidation と呼ばれ、窒化した部材を酸化剤中に一定の短時間曝すことで行われるが、現実の条件設定は以下の2点を考慮して施工する。

- 1) 最低500°Cの焼入温度を確保し、軟窒化に伴う性能改善を維持しつつ、
- 2) 約1 μmの表面酸化層を得ること。

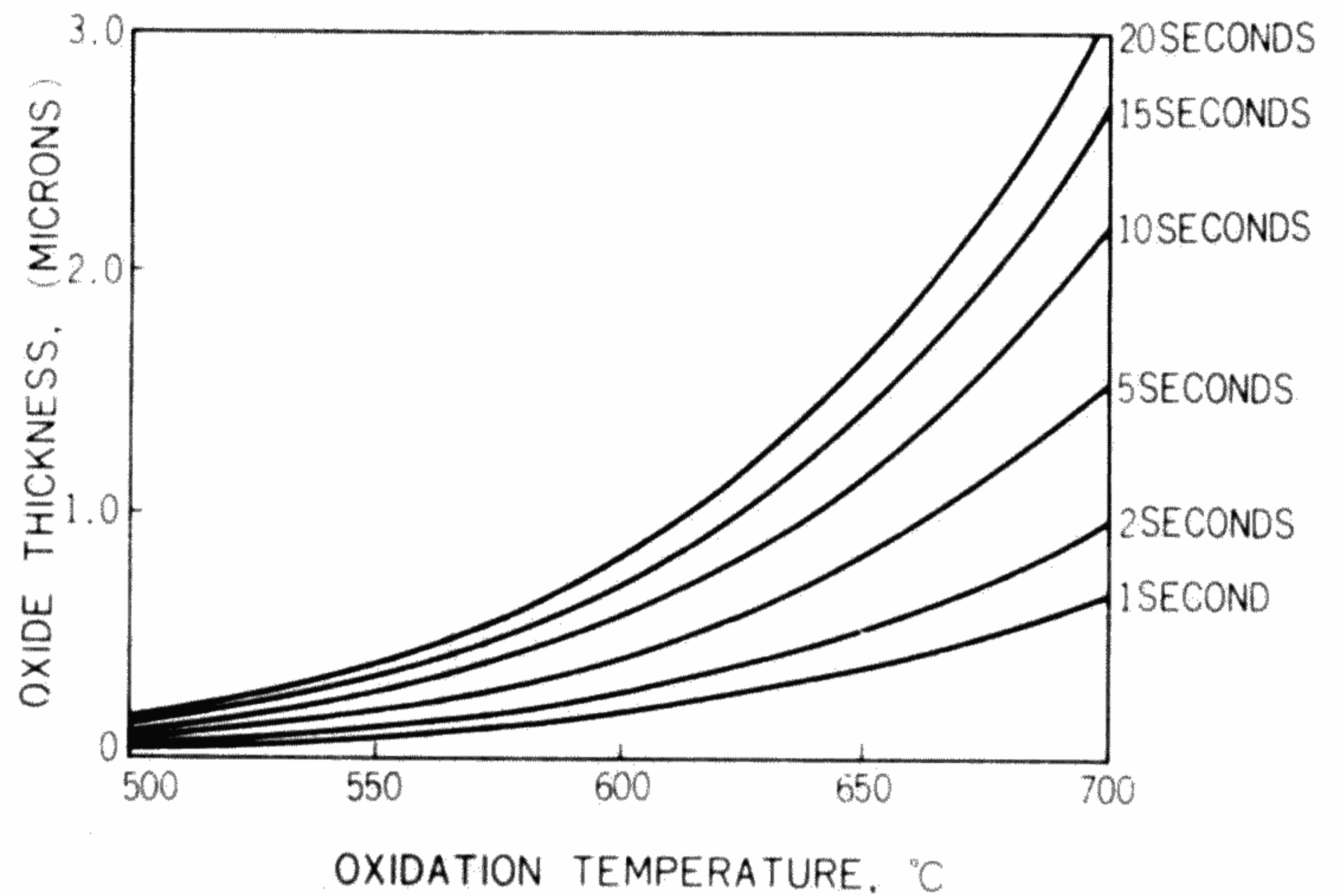


図7 Effect of oxidation time and temperature on oxide thickness

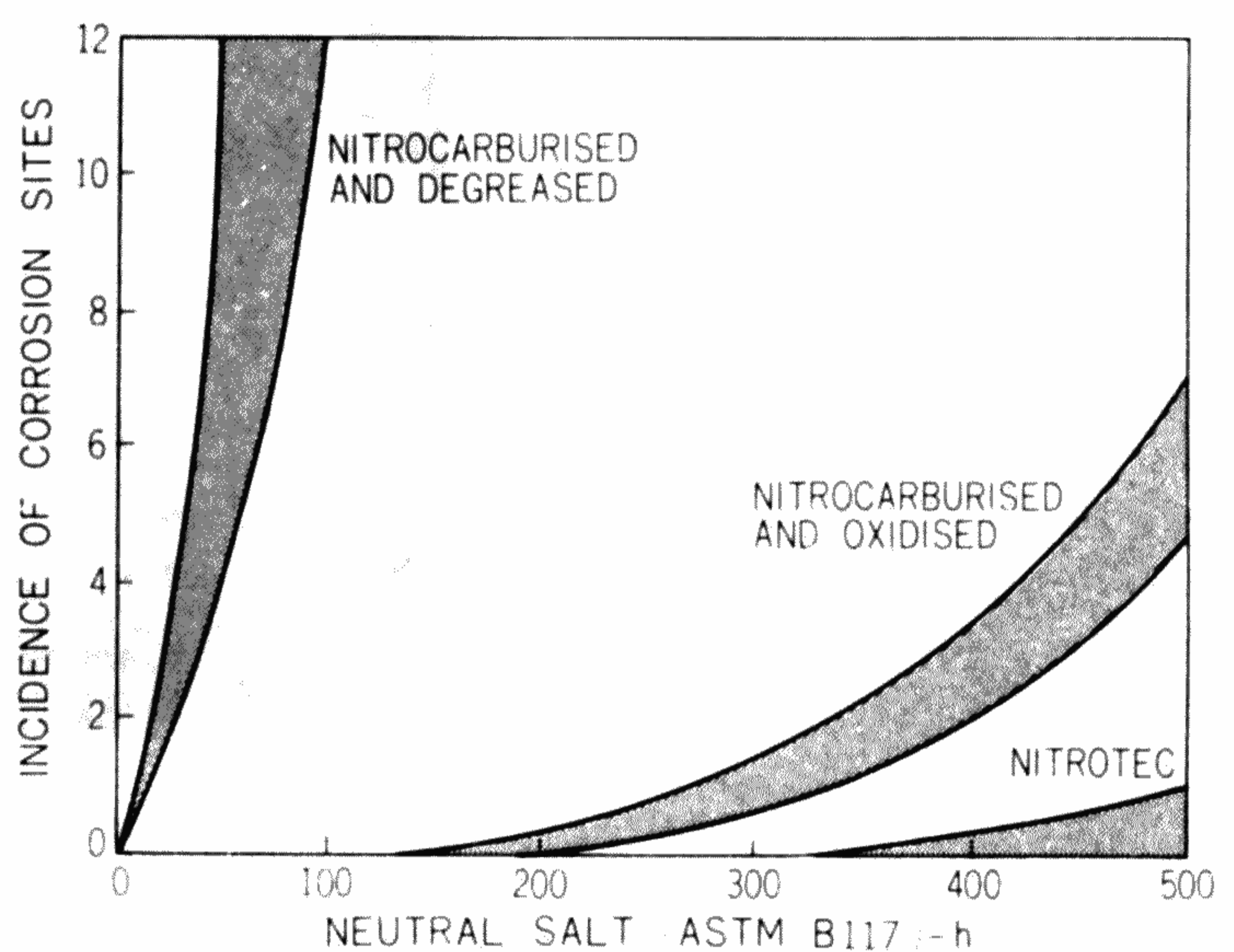


図8 Relationship between treatment sequence and salt corrosion resistance

したがって、酸化剤に曝されたときの部材の冷却速度は重要な要因となる。図6に酸化可能時間と丸棒径と軟窒化温度との関係を示し、図7に酸化温度、酸化時間と酸化膜厚さとの関係を示す。

これらの図から分かるように、必要な酸化膜厚さと強度改善とを得るには、特に薄物部品の処理に当たっては、十分な配慮が必要となる。なお、適切な酸化反応を処理表面に確保するには、軟窒化中の窒化効果を何らかの方法で調整せねばならない。

軟窒化後の酸化と、有機シーラントとがナイトロテックの全般的な耐食効果に及ぼす影響を図8に示す。軟窒化それ自身は、ほとんど際立った耐食性がないが、瞬間酸化処理を行うことで、約150 hの耐塩水噴霧時間となり、更に有機シーラントを適用することで500 h以上にも延長する。

ナイトロテック法には、幾つかのプロセスが開発されており、その1つとしてのナイトロテック“S”は、直

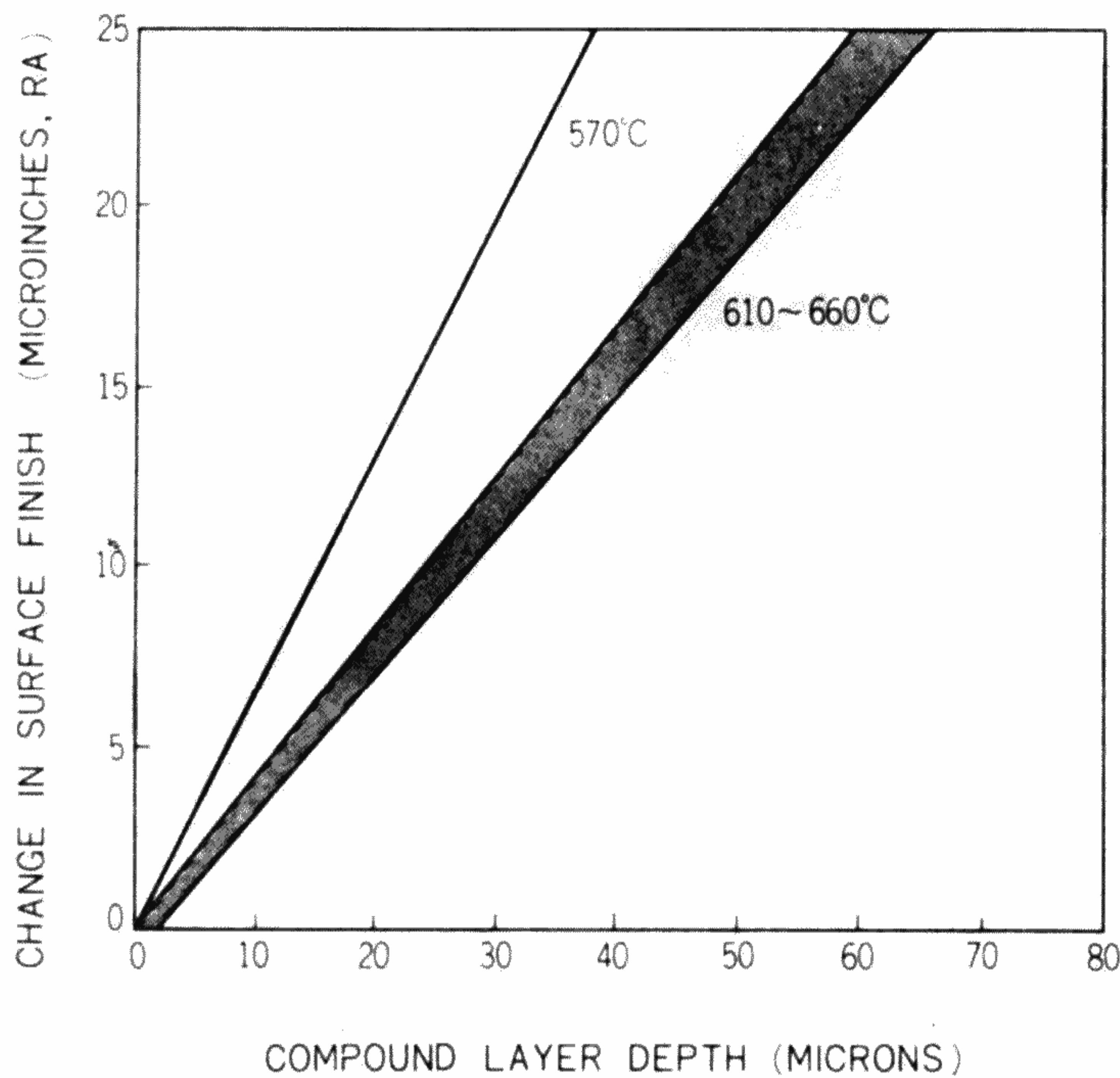


図9 Increase in surface roughness with compound layer depth

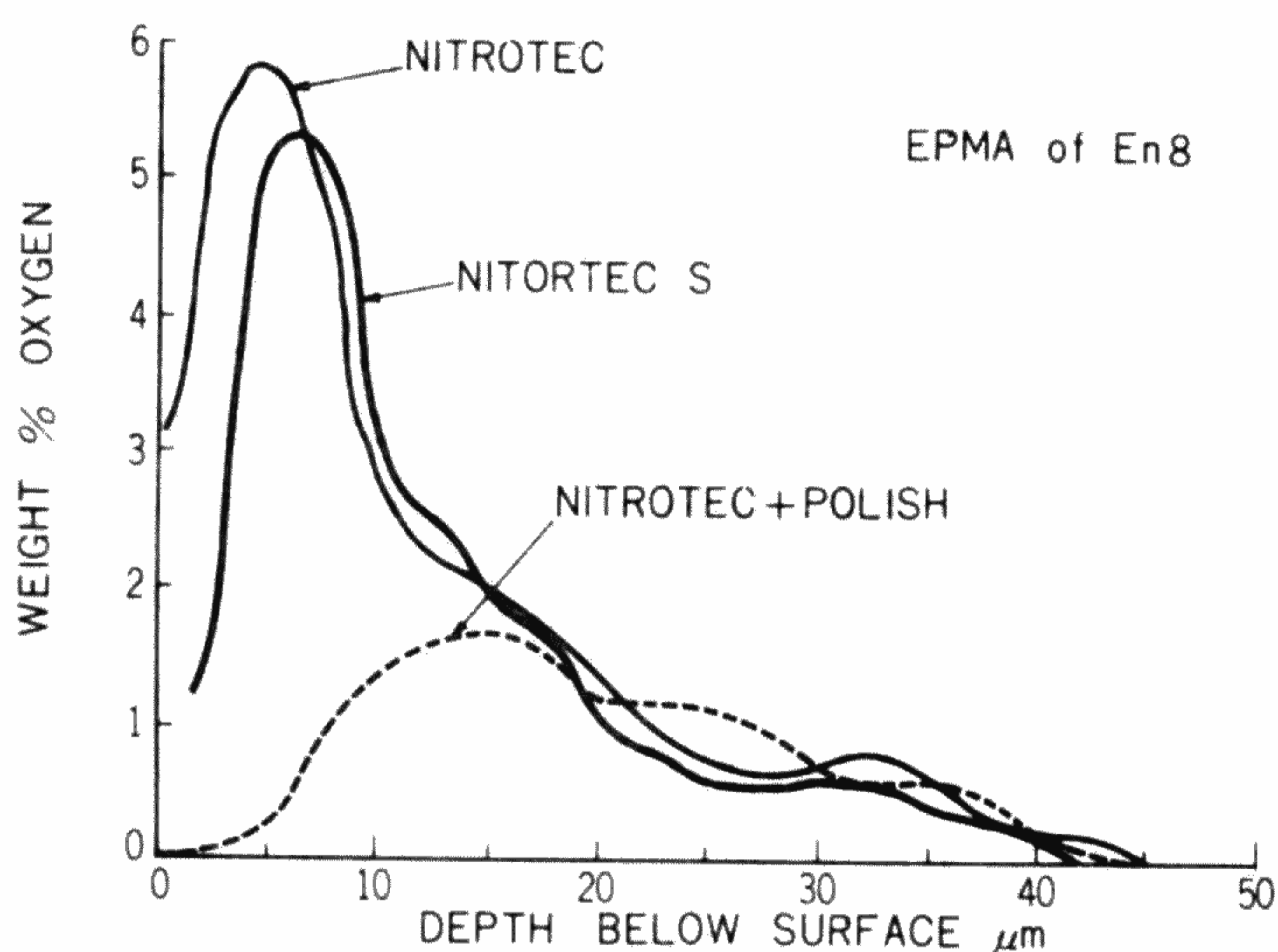


図10 Epsilon oxygen profiles at different stages of Nitrotec "S" sequence

接にはピストンロッドやショックアブソーバストラットのような硬質クロムメッキ品の代替として開発された方法である。

軟窒化による面粗度の変化は、図9に示すように処理温度・処理時間による。調査結果によれば、面粗度変化はほとんど処理前の面粗度には無関係で、化合物層の表面形状に関係している。この点、面粗度の変化は化合物層の窒素量によることが分かった。

しかし、化合物層の気孔度も、それにつれての事後の第一次酸化過程での酸化浸透深さも、化合物層中の窒素量に応じて増加する。したがって、必要な面粗度を得るための研磨代と、軟窒化後の一次酸化による酸化浸透深さとの間の妥協点を設定しなければならない。

ナイトロテック "S" の各段階における表面下の酸素

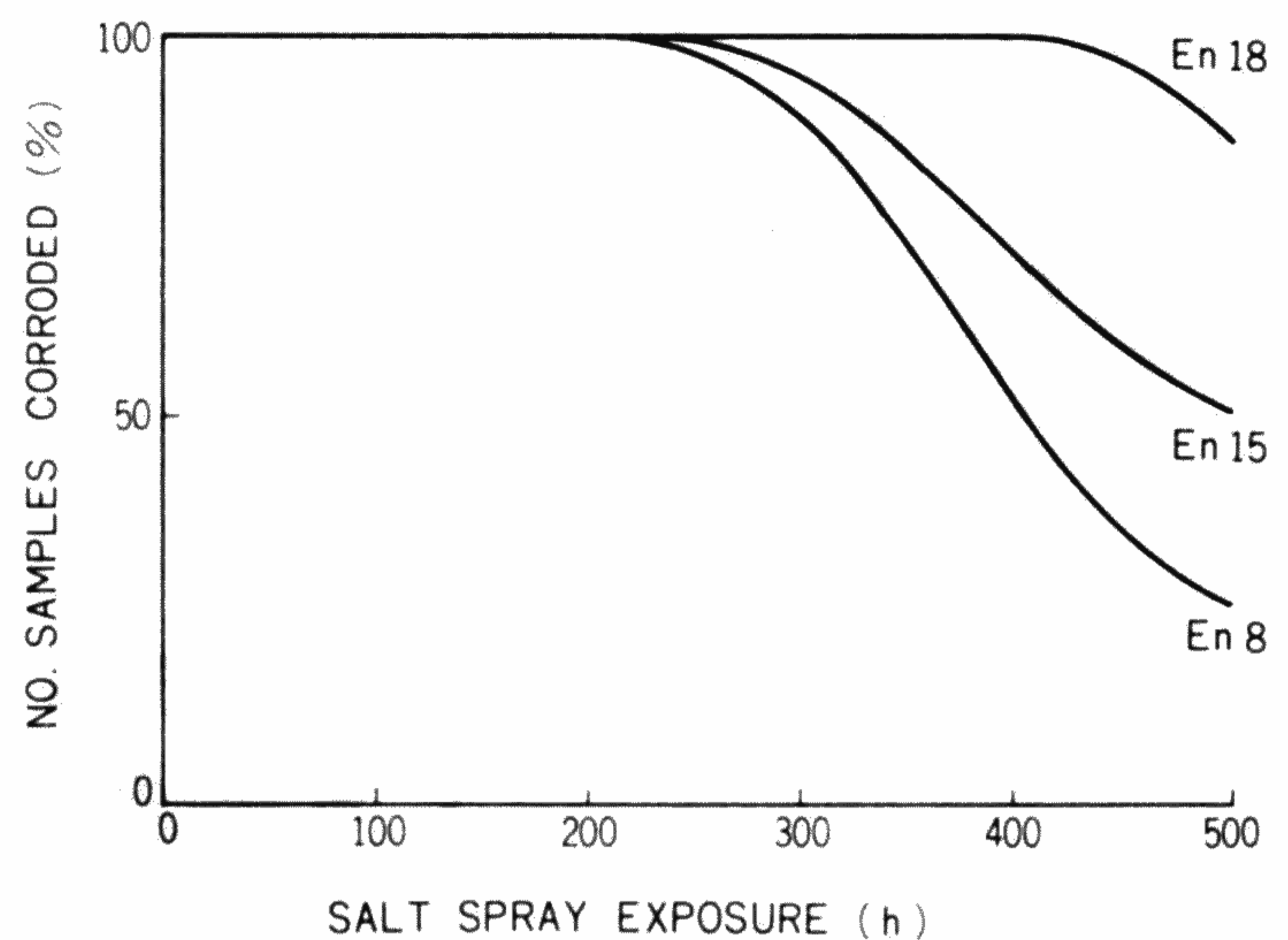


図11 Nitrotec "S" neutral salt (ASTM B117) corrosion resistance

表1 Neutral salt and CASS corrosion resistance

Treatment	Corrosion Resistance (h)		Corrosion Rate (mpy)
	Neutral Salt ISO 3768/1976	CASS ISO 3770/1976	
Untreated EN32	—	—	7.7
Nitrocarburised EN 8	18	—	2.2
Hard Chromium (30μm)	120	4	0.31
Nitrotec "S"	> 250	> 8	0.08
18/8 Stainless	> 250	> 8	0.04

濃度分布をEPMA法で測定した結果を図10に示す。第一次酸化後の高酸素濃度は、明らかに研磨 (polish) によって減少し、事後の二次酸化によって回復している。化合物層中の酸化物は、化合物層中の各断面に平行して行われたSEM分析で証明された。表面に直交する方向に延びる柱状晶に関係した気孔部は、酸化物で充てんされていることが分かった。

したがって、二次(再)酸化では、研磨時に除かれた表面酸化膜を再生するだけでよいことになる。しかし、基本的ナイトロテック法による一次酸化膜は、事後の有機シーラントとの組み合わせによって耐食性を発揮すればよいのに反し、ナイトロテック "S" の二次酸化による酸化膜はそれ自身で耐食性を有していることである。

ナイトロテック "S" 処理をした部材の中性塩水噴霧試験 (ISO 3768/1976) の結果を図11に示す。

ナイトロテック "S" 処理の場合、素材にMn及び/又はCrを含むものは、より耐食性のよいことが分かる。

表1には、EN8 (S40C相当) 材のCASS試験 (銅イオン加速塩水噴霧試験) と在来の耐食材料・防食処理との比較を示した。

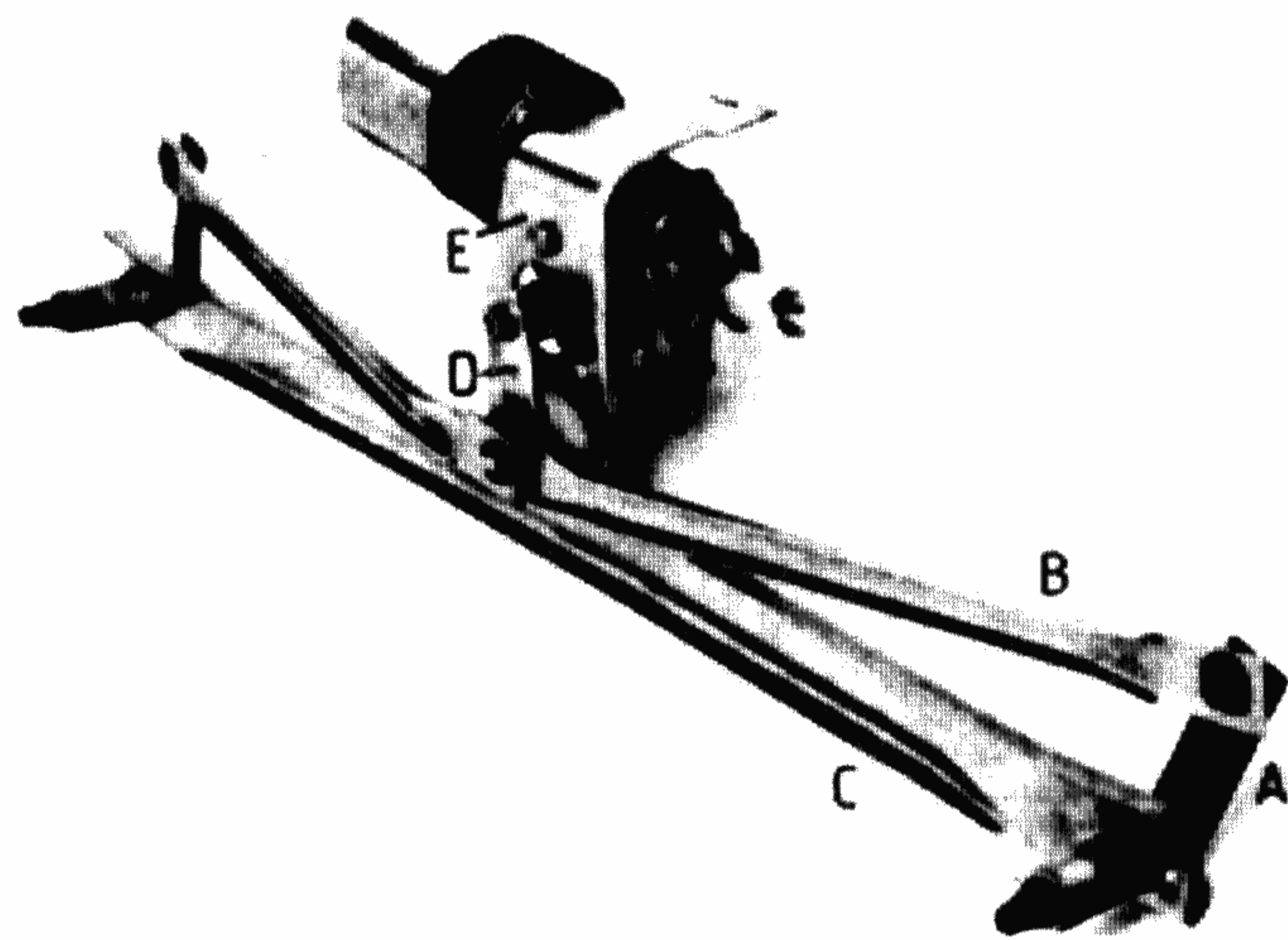


図12 Windscreen wiper linkage assembly. original design

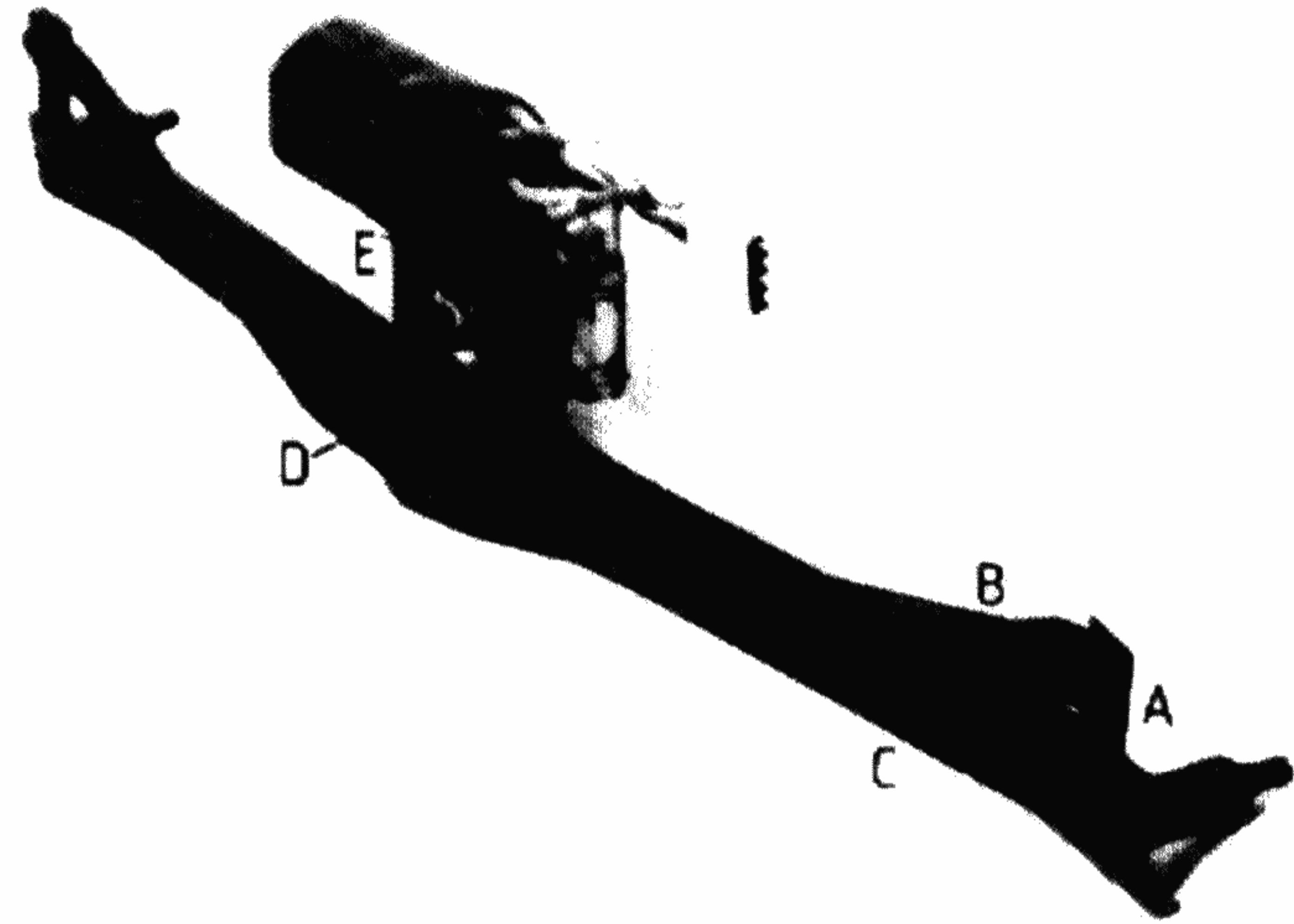


図13

4. 応 用

日本では、ガス軟窒化の導入前より塩浴軟窒化（タフトライド）がかなり広範囲に普及していたこともあり、折しも排水処理のわずらわしさからガス軟窒化が急速に浸透した。カムシャフト、クランクシャフト、ピストンリング等から、板金部品、果ては金型部品に至るまで塩浴軟窒化の領域を蚕食する形で普及した。

ナイトロテックの特性を十分に発揮した代表的部品の1つにウインドワイパ駆動部がある。在来の英国車オースチン・ルーバー・メトロのワイパ駆動部は、図12に示すように5つの部材から成立っていた。すなわち、

- a, スピンドル・リンク
- b, 駆動リンク
- c, 基板
- d, 駆動リンク
- e, 支持板

スピンドルのみがステンレス鋼である以外、全部材は薄板のプレス品で、亜鉛メッキと不働体化処理により250 hの塩水噴霧試験に合格するようになっていた。設計要求項目を検討した結果、ナイトロテックによる下地強化を利用することで板厚を2.0 mmから0.5 mmまで軽量化しても、なお同等の技術的駆動能力が得られている。この方法で剛性確保のため、若干幅広の帯材とし断面をドーム状にする必要はあったが、68%の軽量化に成功した。さらに、化合物層の微細多孔質部の保油性と摺

動性を各リンク両端部の張出し孔の内面でベアリングとして利用することで、銅合金の焼結ベアリングを削除することができた。窒化後に形成する酸化膜の組成と厚さを調整し、図13のような外観と240 hの塩水噴霧耐久性を得ることができた。

最後に、ナイトロテック特有の耐食性と耐摩耗性により、スピンドルをステンレス鋼から軟鋼に切換えることができた。

このほかクラクション・ホーンや発電機、ファンモータ等の自動車部品から家電・OA部品に至るまで幅広く応用される兆しを見せており、LUCAS社の例では、当初自動車用機器のみであったのが、今日では既に60%の処理量が自動車以外の部品で占められるようになったという。アメリカでも同様の経過をたどりそうである。

5. あ と が き

日本での第1号機は不二越冶金工業(株)（川崎市）に設置し、最終調整を終わり、操業を開始した。

日本では、日本ナイトロテック(株)が日本国内独占実施権を得て、設備・操業・応用の各面にわたり技術移転を行う。

ナイトロテック法については、先輩の英・米での例でも応用の実用までは1~2年のテスト・検討期間を要している。キメの細かい日本企業相手では、更に長期間を要しよう。しかし、一步一步ナイトロテック法が浸透していくであろうことだけは確信がある。