

4. 酸 窒 化

酸化物を活用した表面改質

株 式 会 社 日 本 テ ク ノ

花 澤 均

酸 窒 化

株式会社 日本テクノ 梶 澤 均

1. はじめに

現在、世界経済は Brics 諸国に牽引されて猛烈な勢いで発展している。多くの人々が経済発展の恩恵に浴し、豊かな消費生活を楽しむことができるようになったことは喜ばしい限りである。但し、残念ながら経済発展の陰の面が見逃せない段階に入ったと実感される今日である。急速に進行している地球温暖化、エネルギー・資源価格の高騰、大気汚染、河川の水質汚染、ゴミ問題等、そのどれをとっても危機的状況にあり、人類共通の問題として早期に対策を講じなければ取り返しのつかない事態に至ると危惧されている。そのような状況下、地味であるが熱処理や表面改質は省資源・省エネルギーを通して人類が直面している問題に大いに貢献できる技術である。中でも酸窒化は、鉄(Fe)と地球上当たり前に存在している元素である酸素

(O)、窒素(N)、炭素(C)を組み合わせる表面改質技術で、人と地球に優しく、低コストでありながら、耐摩耗性、耐食性、初期なじみ性の優れた特性を有している。尚、図1は鉄と鉄の表面改質に係わる主な元素の関係を概念図にしたものである。

そこで、この機会に環境問題解決の一助として、優れた特性を持ちながら知名度の低い酸窒化を紹介してみたい。

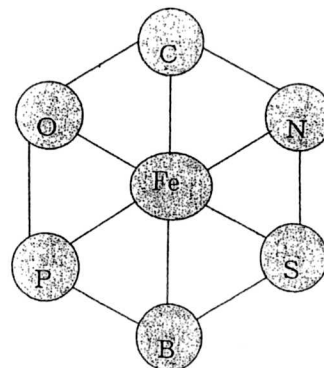


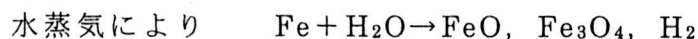
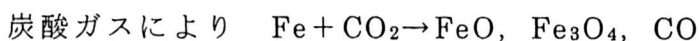
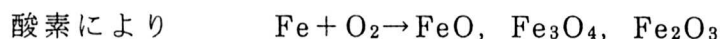
図1 鉄の表面改質に係わる主な元素

2. 酸化と窒化

酸窒化の基礎技術は鉄の酸化反応と窒化反応である。そこで酸窒化の本論に入る前に、鉄の酸化反応と窒化反応を概観してみたい。

2.1 鉄の酸化反応

鉄の酸化反応を定性的に示せば、



である。鉄の酸化物のうちわれわれに関係の深いものは、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃の3種類である。図2はFe-O系の状態図であり、図3は鉄の酸化

メカニズムの概念図で、表面から酸素がイオン化して内部に拡散し、内部から鉄がイオン化して表面に拡散し、酸化皮膜が形成される。また、各種雰囲気中の酸化力は SO₂, H₂O(水蒸気), 酸素, 空気, CO₂ の順と言われており、SO₂ の酸化力は極めて強い。これは、酸化鉄の他に硫化鉄を作り融点の低い共晶を形成し融解するためである。

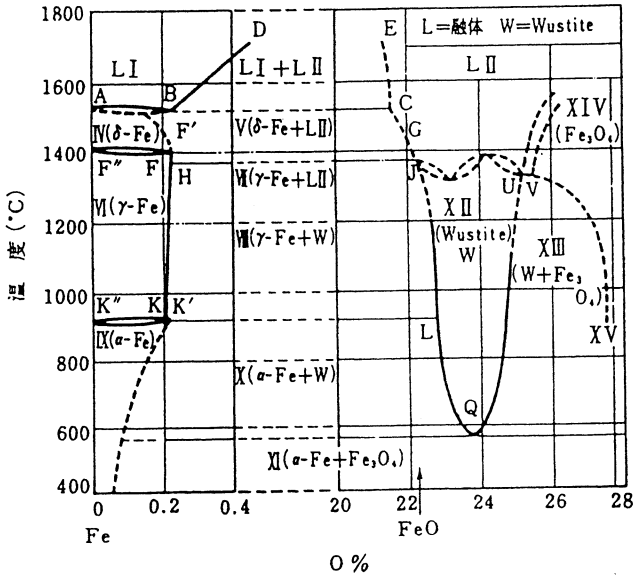
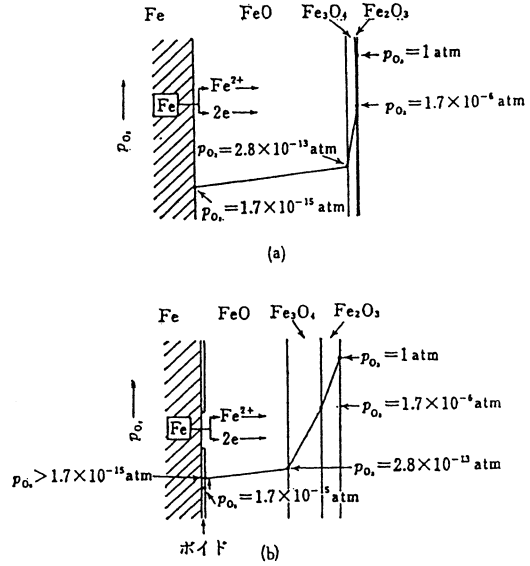


図2 Fe-O系状態図



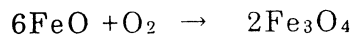
(a) 金属/酸化物の接触のよい場合

(b) 金属/酸化物間にボイドが生じる場合

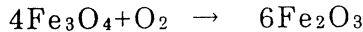
図3 鉄の酸化メカニズム

2.1.1 鉄の酸素(又は空気)による酸化

酸素(又は空気)により鉄を酸化させることができる。



ところで、単純に酸素(又は空気)を使用すると酸素が過剰になり、好ましくない Fe₂O₃ が生成してしまう。



つまり、酸素(又は空気)で酸化処理を行なう場合は、図4の酸化物の自由エネルギー・温度図からも明らかのように、雰囲気中の酸素分圧 P_{O2} を測定し、Fe₃O₄ は生成するが、Fe₂O₃ が生成しないよう酸素分圧を制御しなければならない

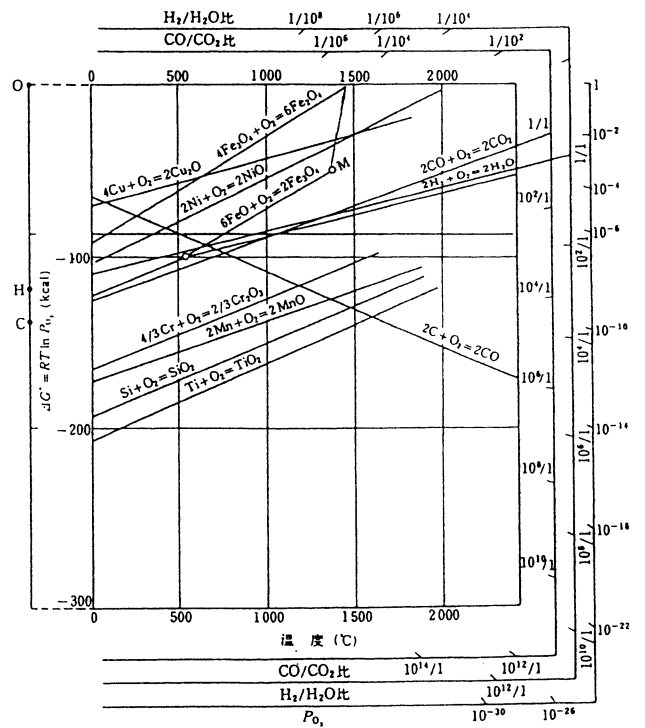


図4 酸化物の自由エネルギー・温度図

い。尚、図4は後述の(CO₂-CO), (H₂O-H₂)ガス系でもCO/CO₂, H₂/H₂Oの比率を調節することにより、Fe₃O₄を定量的に生成できることを示している。

2.1.2 鉄の炭酸ガスによる酸化

炭酸ガスにより鉄を酸化させることができる。

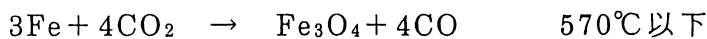
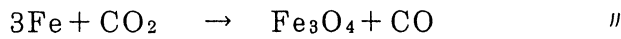
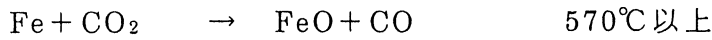


図5はFe-CO-CO₂系状態図である。図5から、平衡においてはFe₃O₄, Fe (Wustite), α-Fe, γ-Fe, Fe₃C, Cの6種の固相が存在し、各相には安定な範囲があり、その範囲は温度とCO/CO₂の比率で決まる。

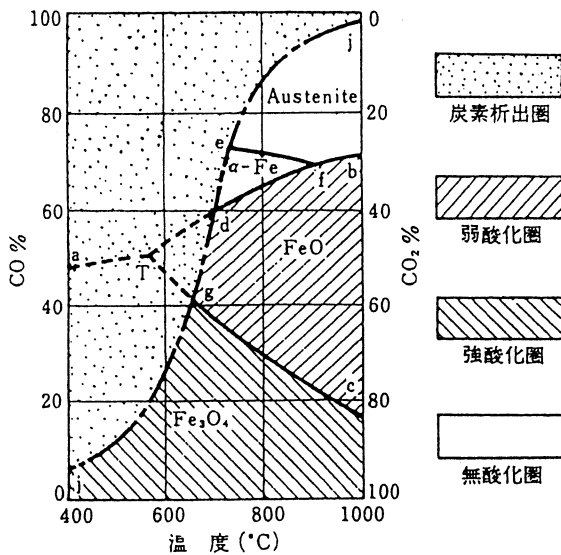


図5 Fe-CO-CO₂系状態図

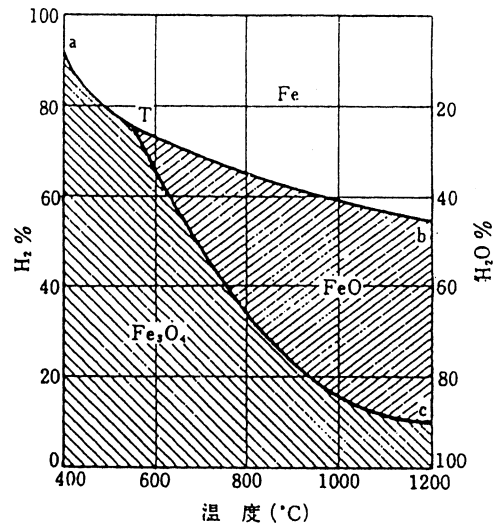


図6 Fe-H₂-H₂O系状態図

2.1.3 鉄の水蒸気(H₂O)による酸化

水蒸気は強い酸化力を有し、鉄を容易に酸化させる。

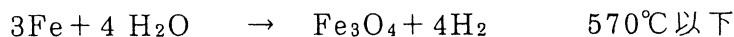
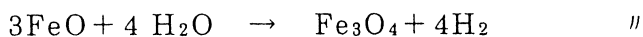
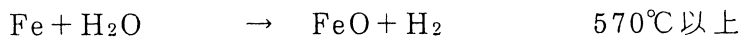
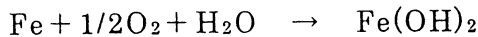
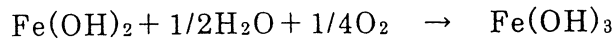


図6はFe-H₂-H₂O系状態図である。図6から、水蒸気中の酸化物の組成は、温度とH₂/H₂Oの比率で決まり、600°C以下でH₂を65パーセント以下に管理するだけで、Fe₃O₄のみ生成することができる。ところで、水蒸気処理(ホモ処理)で赤錆が発生することがある。図6から理論的に赤錆が発生する余地はないが、実際の処理では雰囲気から酸素を排除できないことがあり、この場合残留酸素により赤錆が発生する。



Fe(OH)₂ は錆の出発物質で有り、時間が経つと Fe(OH)₂ がさらに酸素と反応して



となる。Fe(OH)₃ は赤褐色の赤錆である。実際目にする赤錆は Fe(OH)₃ がさらに変化したもので、一般的に Fe₂O₃ · n H₂O のような形になっている。つまり、水を含んだ酸化鉄である。

2.2 鉄の窒化反応

実用化されている窒化処理には、古くから行なわれてきたガス窒化の他、塩浴窒化、ガス軟窒化、プラズマ(イオン)窒化、塩浴浸硫窒化、ガス浸硫窒化などがある。窒化処理の特徴は、いずれもフェライト領域で行なうため前処理で十分に応力を除去しておけば、処理に伴う歪みの発生が規則的でその矯正が容易であり、高精度を必要とする機械部品や工具類の耐久性改善処理として極めて有効な点にある。ことに耐摩耗性、耐焼付き性については、表面付近に形成される化合物層が非金属的物性を有するため、相手材料との間に凝着が起こりにくいこと、また表面における緻密な化合物層の存在が酸化性雰囲気との直接接触を妨げることにより、耐食性が改善されるなどの多くの特徴が見られる。現在実施されている窒化法の主なものを表1にまとめてみた。以後、ガス窒化とガス軟窒化に絞って鉄の窒化反応を説明する。

分類	硬化層 (mm)	表面硬さ (HV)	窒化剤	窒化温度 (℃)	長所	短所
ガス窒化	化合物層 (Max30μ) 拡散層 (Max0.6)	高合金鋼 1000~1200	NH ₃	520~530 550~590	高硬度、耐摩耗性良好、 疲労強度良好	白層の研磨除去が必要、 長時間処理、専用鋼が必要
塩浴窒化	化合物層 (Max40μ) 拡散層 (Max0.4)	炭素鋼 (400~600) 合金鋼 (600~1200)	C N 塩 C N O 塩	550~580	耐摩耗、耐焼付、疲労強度良好、 すべての鋼に適用可、設備費低廉、 どんな形状でも適用可	排水に対し、C N の除去 対策が必要
ガス軟窒化	〃	〃	R X ガス CO ₂ NH ₃	550~600	耐摩耗、耐焼付、疲労強度良好、 耐食性良好、水処理対策不要	設備費が高い、オーステナイト鋼に不適
プラズマ窒化	化合物層 (Max1.0μ) 拡散層 (Max0.4)	炭素鋼 (400~600) 合金鋼 (600~1200)	N ₂ + H ₂	350~600	窒化性良好、広い条件設定が可能、 化合物層が良好	形状大きさに制限、窒化温度からの急冷は不可能、 量産性に難
塩浴浸硫窒化	化合物層 (Max40μ) 拡散層 (Max0.4)	炭素鋼 (400~600) 合金鋼 (600~1200)	シアン塩 + 金属硫化物	560~570	耐焼付良好、他の特性は塩浴窒化と同様	排水処理設備必要
ガス浸硫窒化	化合物層 (Max20μ) 拡散層 (Max0.5)	炭素鋼 (400~700) 合金鋼 (700~1200)	NH ₃ , CO ₂ N ₂ , H ₂ S	400~620	耐摩耗、耐焼付、耐カジリ、 疲労強度、耐食性、制振性、 SUSの窒化	浸硫ガス供給設備必要、 排ガス設備必要

表1 各種窒化法の比較

2.2.1 アンモニアガスによる鉄の窒化（以下ガス窒化と呼称）

アンモニアガスによる鉄の窒化(ガス軟窒化含む)は、図7の概念図のごとく鉄表面に吸着されたアンモニアガスが分解し、ラジカルな窒素（発生期の窒素とも言う： $\overset{\circ}{\text{N}}$ ）を鋼中に拡散させ、焼入を伴わずに鉄(鋼)を硬化させる方法である。図8のFe-N系状態図から明らかなように、窒化温度での窒素の固溶限は0.1%以下である。表面窒素濃度が0.1%を超えると γ' 相(Fe_4N)が形成され、さらに表面窒素濃度が6%超えると ϵ 相(Fe_{2-3}N)に変化する。 γ' 相はf.c.c構造(面心立方格子)であり、 ϵ 相はc.p.h構造(稠密六方格子)であるため、 γ' 相 \rightarrow ϵ 相の変化には一定の時間が必要である。そのため、実際には γ' 相と ϵ 相の混合組織が存在することになる。光学顕微鏡での観察で γ' 相、 ϵ 相ともナイトール等の腐食液に腐食されず白く見えるため、白層または化合物層と呼ばれている。

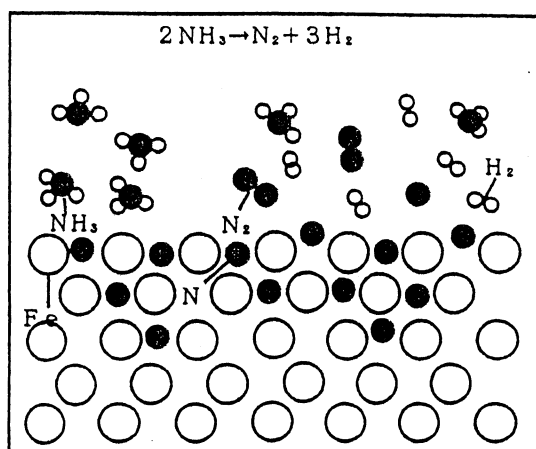


図7 ガス窒化の窒化メカニズム

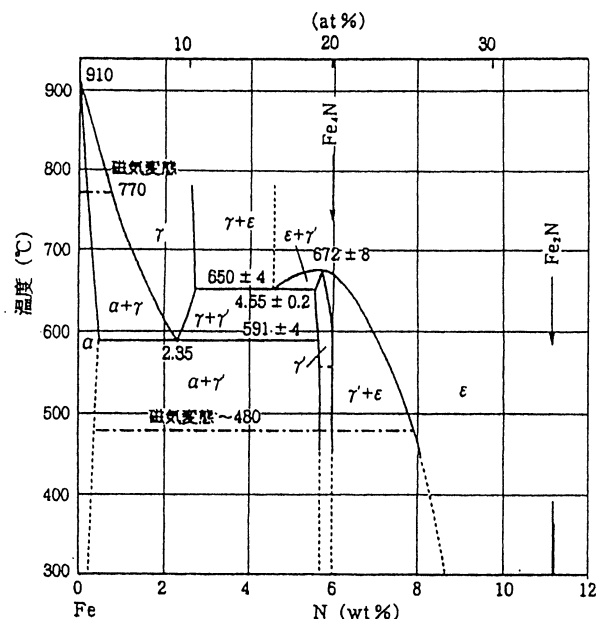


図8 Fe-N系状態図

さらに窒化が進み、表面の窒素濃度が11%を越えると ζ 層が生じる。 ζ 層(Fe_2N)は靱性に乏しいので、 ζ 層の生成は避けなければならない。化合物層の成長につれて窒素はさらに内部に拡散し、窒素と親和力の強い鋼中のAl, Cr, Ti, V, Mo等の元素と反応して窒化物を作り、その化合物のひずみ硬化により化合物層と拡散層を硬化させる。図9は、窒化層における各組織の構成、特徴、効果を概念図としてまとめたものである。

