

## 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。

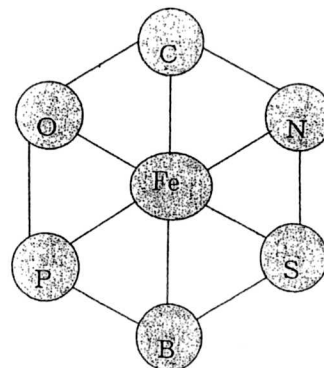


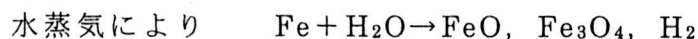
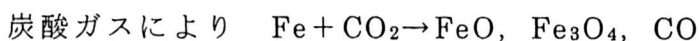
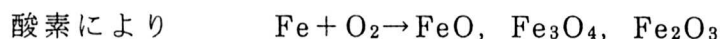
図1 鉄の表面改質に係わる主な元素

## 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、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(水蒸気), 酸素, 空気, CO<sub>2</sub> の順と言われており、SO<sub>2</sub> 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。

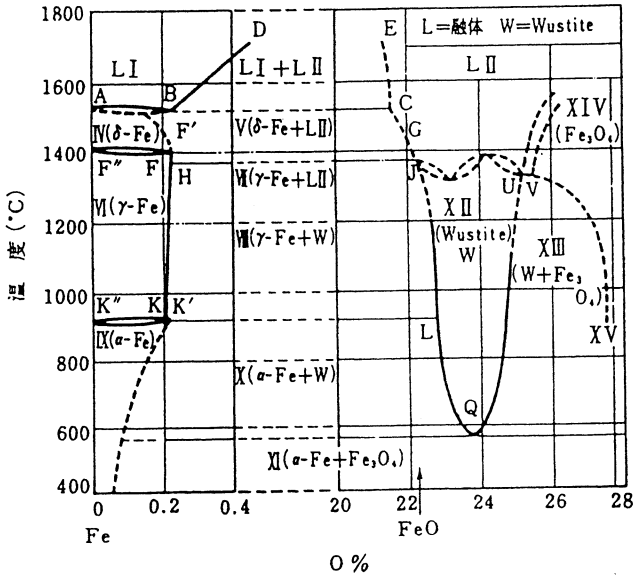
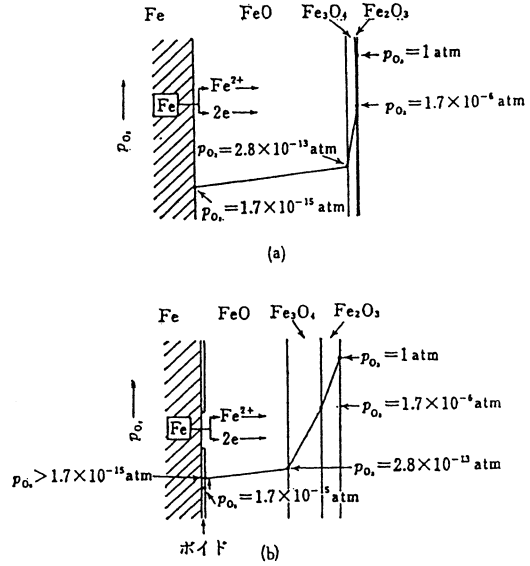


図2 Fe-O系状態図



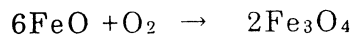
(a) 金属/酸化物の接触のよい場合

(b) 金属/酸化物間にボイドが生じる場合

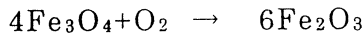
図3 鉄の酸化メカニズム

### 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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なように、雰囲気中の酸素分圧 P<sub>O2</sub> を測定し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は生成するが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成しないよう酸素分圧を制御しなければならない

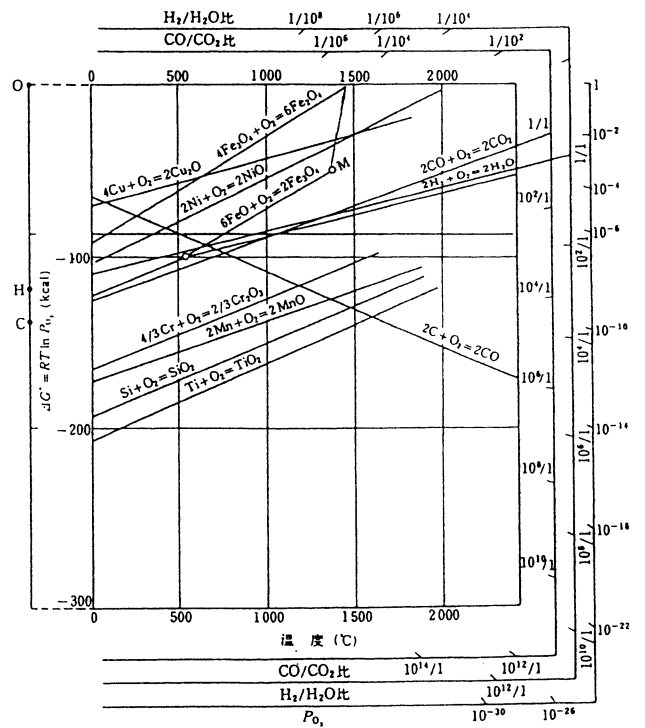


図4 酸化物の自由エネルギー・温度図

い。尚、図4は後述の(CO<sub>2</sub>-CO), (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>)ガス系でもCO/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの比率を調節することにより、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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。

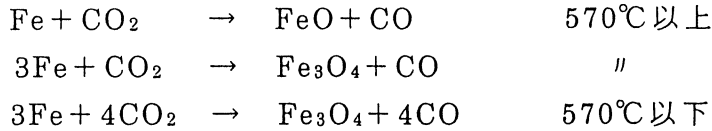


図5はFe-CO-CO<sub>2</sub>系状態図である。図5から、平衡においてはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe (Wustite), α-Fe, γ-Fe, Fe<sub>3</sub>C, Cの6種の固相が存在し、各相には安定な範囲があり、その範囲は温度とCO/CO<sub>2</sub>の比率で決まる。

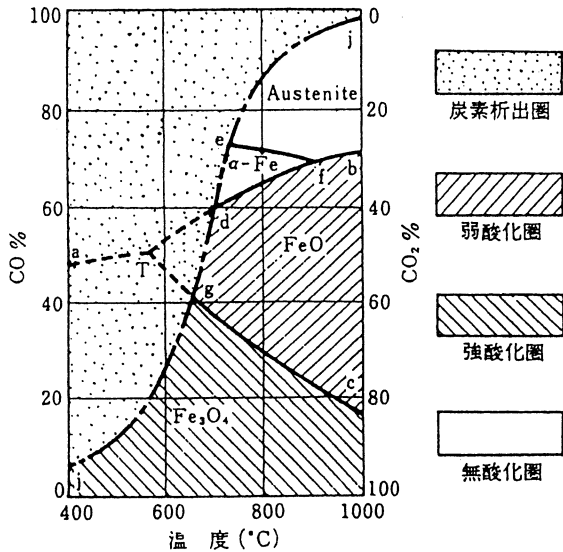


図5 Fe-CO-CO<sub>2</sub>系状態図

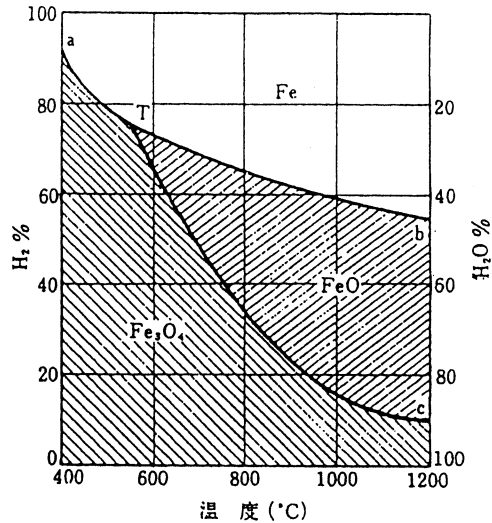


図6 Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系状態図

### 2.1.3 鉄の水蒸気(H<sub>2</sub>O)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。

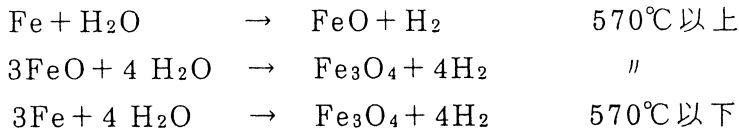
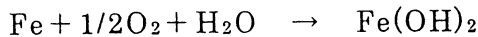
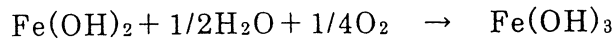


図6はFe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系状態図である。図6から、水蒸気中の酸化物の組成は、温度とH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの比率で決まり、600°C以下でH<sub>2</sub>を65パーセント以下に管理するだけで、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のみ生成することができる。ところで、水蒸気処理(ホモ処理)で赤錆が発生することがある。図6から理論的に赤錆が発生する余地はないが、実際の処理では雰囲気から酸素を排除できないことがあり、この場合残留酸素により赤錆が発生する。



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



となる。Fe(OH)<sub>3</sub> は赤褐色の赤錆である。実際目にする赤錆は Fe(OH)<sub>3</sub> がさらに変化したもので、一般的に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O 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 <sub>3</sub>	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)	CN塩 CNO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、CN <sup>-</sup> の除去 対策が必要
ガス軟窒化	"	"	RXガス CO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 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 $\gamma'$ 相( $\text{Fe}_4\text{N}$ )が形成され、さらに表面窒素濃度が6%超えると $\epsilon$ 相( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ )に変化する。 $\gamma'$ 相はf.c.c構造(面心立方格子)であり、 $\epsilon$ 相はc.p.h構造(稠密六方格子)であるため、 $\gamma'$ 相 $\rightarrow$  $\epsilon$ 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 $\gamma'$ 相と $\epsilon$ 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 $\gamma'$ 相、 $\epsilon$ 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。

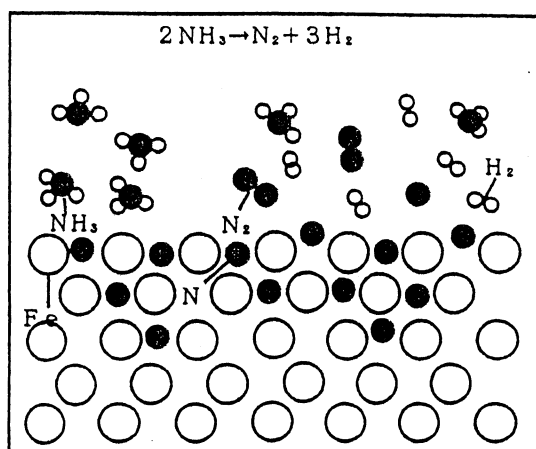


図7 ガス窒化の窒化メカニズム

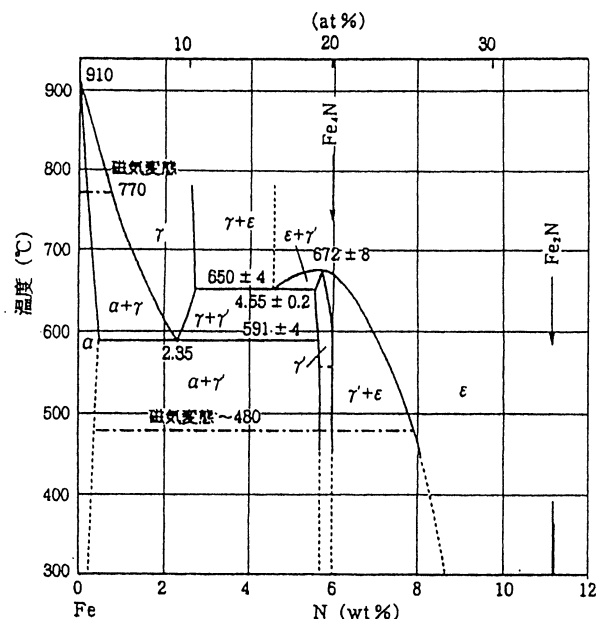


図8 Fe-N系状態図

さらに窒化が進み、表面の窒素濃度が11%を越えると $\delta$ 層が生じる。 $\delta$ 層( $\text{Fe}_2\text{N}$ )は靱性に乏しいので、 $\delta$ 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。

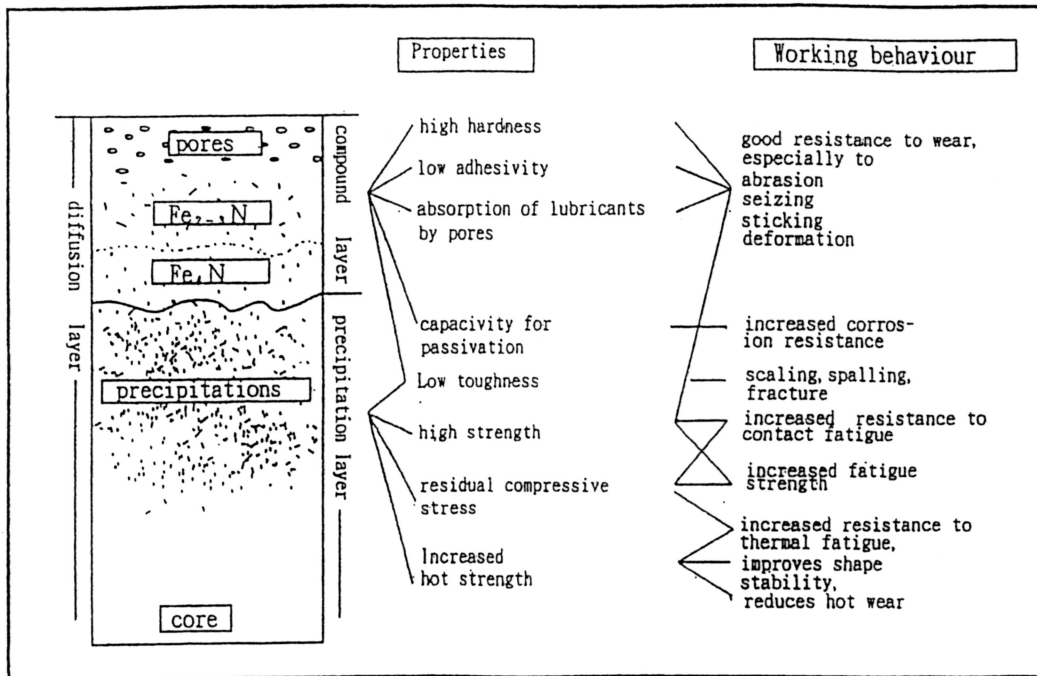


図9 窒化層における各組織の構成，特徴，効果

## 2.2.2 ガス窒化（ガス軟窒化）の重要因子

### ・表面の触媒作用

600℃以下のガス窒化では表面反応が律速になっている。つまり、雰囲気中にアンモニアガスは十分存在しているが、ワークの表面でのアンモニアガスの分解が遅く、これが律速になっているということである。化学反応で、反応を促進させるために触媒が利用されていることは周知である。遷移金属である鉄は自身アンモニアガスを分解する触媒であるが、触媒作用は弱い。そこで、表面に薄い酸化皮膜を形成させ酸化物の触媒作用を利用して窒化している。図10は、ガス窒化の表面反応の概念図で、表面の触媒作用を利用して窒化していることを示している。

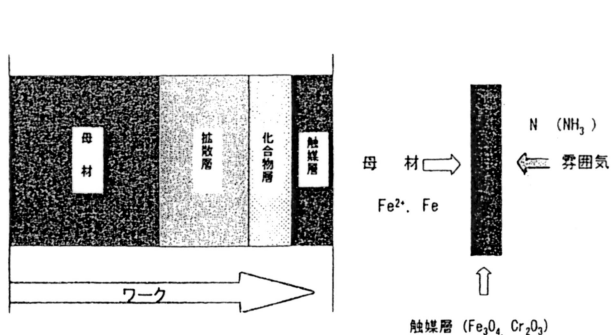


図10 ガス窒化の表面反応モデル

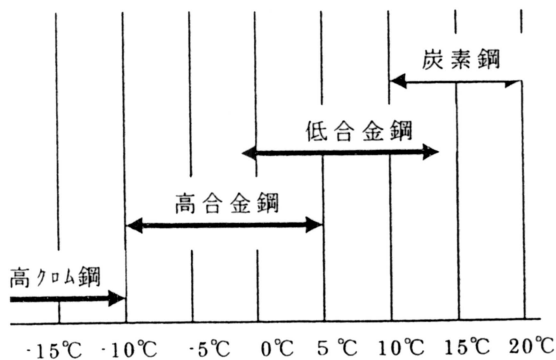


図11 鋼種と露点の関係

・ 雰囲気露点

現在、窒化の雰囲気管理は残留アンモニアかアンモニアの分解率で行なわれている。残念ながら、これだけでは精度が悪く目安程度の管理しか出来ない。より精度の高い管理法が望まれている。筆者は残留アンモニアやアンモニアの分解率の管理に加えて、雰囲気露点管理が重要と考えている。なぜなら、鋼に含まれる各元素の酸化・還元は雰囲気中の露点で決まるからである。因みに、筆者がガス窒化・ガス軟窒化で推奨する鋼種と露点の関係を図 11 に示す。

・ 表面状態

金属表面には大なり小なり図 12 のごとく、汚れ、吸着分子層、酸化層、加工変質層が存在するので、処理の前工程をしっかりと管理する必要がある。例えば、前工程で水溶性の切削油や防錆油を使用すると、ワーク表面に Si 等の無機物が残留するので、水溶性の洗浄液で洗浄しないと窒化バラツキが発生する。

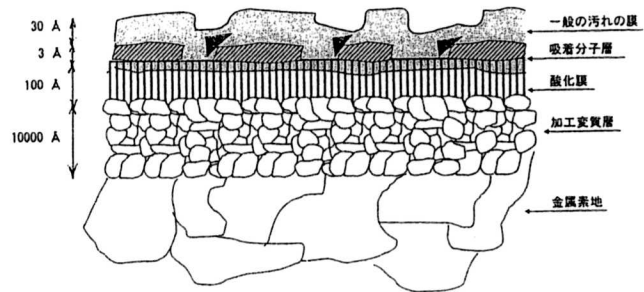


図 12 金属の表面

2 項の締め括りとして、窒化と酸化の相似について考察してみたい。

図 13 は、窒化と酸化の表層断面組織の概念図を比較したもので、窒化と酸化が非常によく似た反応であることが判る。窒化に関する文献は少ないが、酸化に関しては多くの文献があるので、窒化の研究や開発をする場合、まず、酸化の文献を参考にすべきであろう。

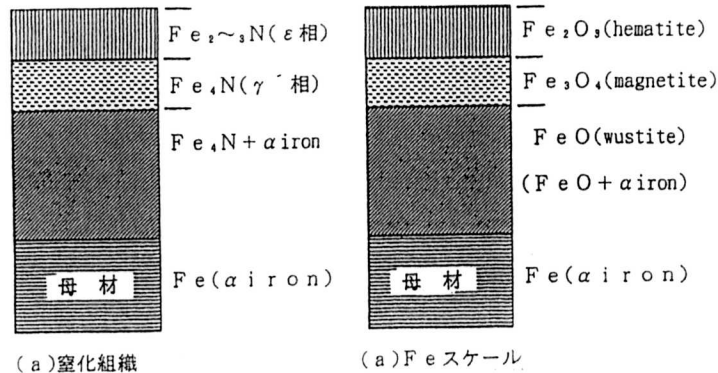


図 13 窒化と酸化の表層断面比較表



### 3. 酸窒化の種類と特徴

酸窒化には、表2のように窒化ガス中に酸素(O<sub>2</sub>)を添加し、窒化層表面に酸化物を形成させる酸素添加法と、窒化後の表面に酸化層を形成させる複合処理法がある。

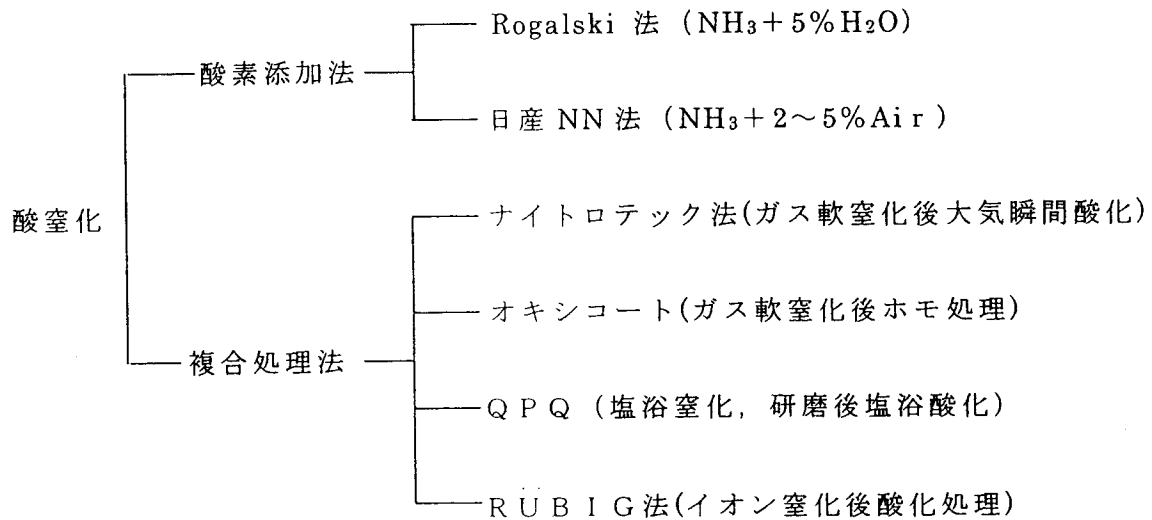


表2 代表的な酸窒化法

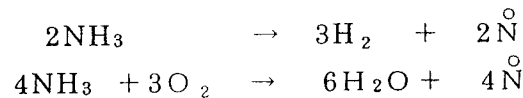
#### 3. 1 Rogalski 法

アンモニアガスに水(H<sub>2</sub>O)を添加する Rogalski 法は、高速度鋼の窒化法として開発されたが、現在、他の窒化法に置換えられている。

#### 3. 2 NN法

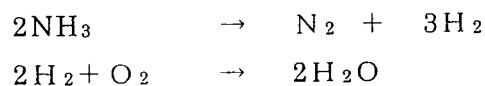
空気を添加するNN法は、日産自動車(株)中央研究所が開発したもので、アンモニアガスに空気を2~5% (炭素鋼のとき2%, 低合金鋼のとき5%) 添加し、500~600℃ (一般には570℃)で30~180min処理する。

反応式は



微量の酸素によりアンモニアガスの分解が促進され、ラジカルな発生期の窒素( $\overset{\circ}{\text{N}}$ )が増加し、そのうえ添加された酸素と雰囲気の水素により酸化と還元が繰り返され、部品表面の結晶格子がひずみ窒化反応を促進するといわれている。但し、上記はNN窒化の説明資料から引用したもので筆者は酸素添加の目的は別にあると考えている。

アンモニアガスに酸素を添加するのは、



の反応で雰囲気露点を上げ、表面に触媒となる酸化物を形成するのが目的と思われる。つまり、ガス軟窒化でアンモニアガスに炭酸ガスを添加

したりRXガスを添加したりして、露点を上げているのと同じ効果を狙ったものと考えている。

### 3. 3 ナイトロテック法

ナイトロテックは英国のルーカス社によって開発された酸窒化技術で、ナイトロテックの基本的な窒化反応はガス軟窒化と同じである。ガス軟窒化が570°C前後の窒化雰囲気中で、緻密な化合物層(窒化鉄)を形成させるのに対し、ナイトロテックはガス軟窒化より少し高めの温度域で処理している。

この条件で形成される化合物層には、写真1に示したようにワックスや潤滑油を含浸する多孔層(ポラス層)が形成されるので、無潤滑で使用しても油切れを起さず、耐摩耗性、耐焼付性、耐カジリ性を発揮する。また、多孔層の硬さはHV 500~600と比較的柔らかいので、金属同士の摩擦で問題になる初期なじみ性が著しく向上する。更に、ナイトロテックは、所定の化合物層を形成させた後に酸化処理を加え、1ミクロン以下の四三酸化鉄( $Fe_3O_4$ )を最表層と多孔層に生成し、耐食性を向上させている。この耐食性は、多孔層に含浸させるワックス(シラント処理)と緻密な化合物層との相乗効果で一層強力になっている。写真2は、640°C×90分処理後水冷(添加剤入り)したクラッチ(SK5)の断面組織写真である。内部硬度はHV200と低いが、表面から40ミクロンまではHV900という高い硬度が得られている。

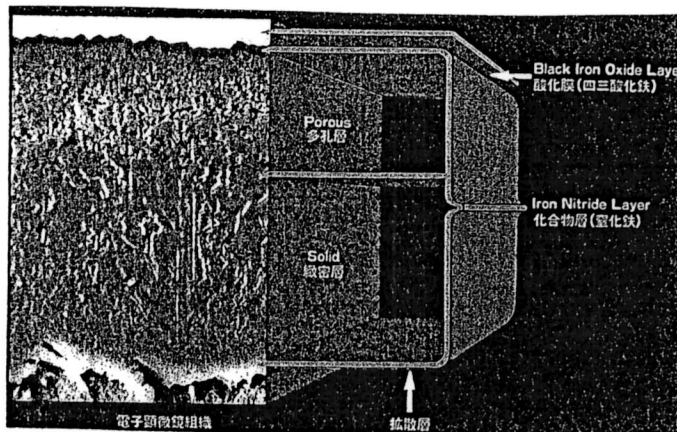


写真1 ナイトロテックの断面組織

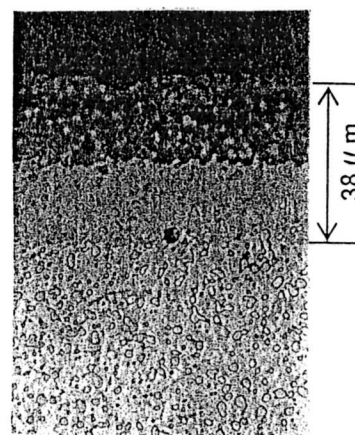


写真2 ナイトロテックの断面組織(クラッチ)

### 3. 4 オキシコート

オキシコートはガス窒化(ガス軟窒化含む)とホモ処理を組合せたオーソドックスな酸窒化複合処理である。窒化層(化合物層)は一種のセラミックスであり、本来耐食性はあるが柱状晶のため縦方向に微細なクラックが発生しており、このクラックが発錆原因

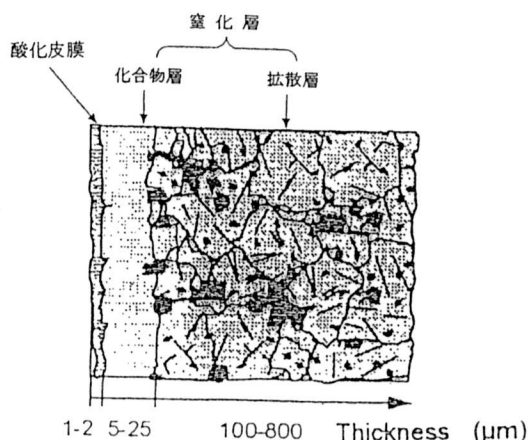
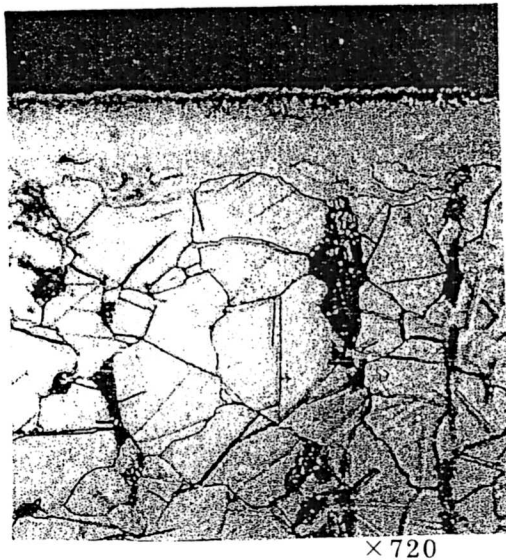


図14 オキシコートの概念図

になっている。また、窒化層(化合物層)の表面には微小なポーラスが生成しており、このポーラスが極部電池を構成し同じく発錆の原因になっている。窒化層(化合物層)の上に酸化皮膜を複合すると、酸化皮膜の封孔作用により縦方向のクラックや表面のポーラスが埋められて、耐食性が著しく向上する。図 14 はオキシコート表層の概念図である。尚、アルミダイキャスト金型(SKD61)の処理では、ヒートチェック対策として拡散層のみで、化合物層を抑えるように処理されている。またオキシコートは黒色で艶があり、耐摩耗性、耐焼付性、耐カジリ性、耐溶損性、初期なじみ性等の特性を有している。写真 3 は、570℃×80 分ガス軟窒化しその後 500℃×60 分ホモ処理したシャフト(S45C)の断面組織写真で、図 15 は表面からの硬度分布である。



※化合物層 14 μm  
 ※酸化層 3.5 μm

写真 3 オキシコートの断面組織

硬度分布

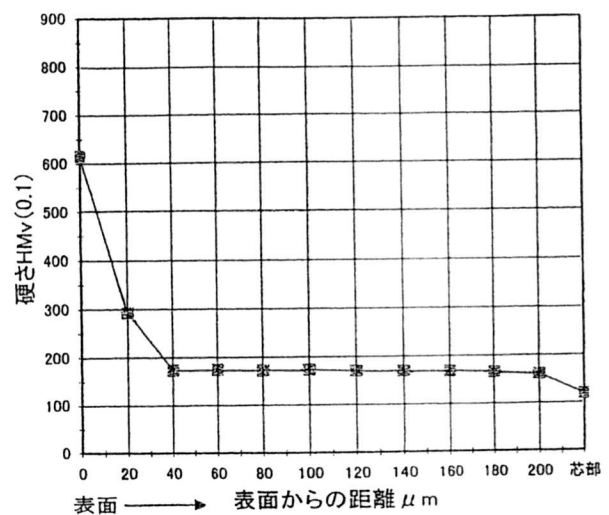


図 15 オキシコートの硬度分布

オキシコートは、人と環境に優しく操業費の低減も可能なので、硬質クロムメッキの代替として有望視されている。

### 3. 5 Q P Q

Q P Q は塩浴の酸窒化複合処理である。まず 400 度前後に予熱し、580℃窒化塩浴に 10~180 分浸漬する。次に冷却塩浴 AB-1 に移し、350~400℃で 5~20 分冷却する。その後バレル、バフ、スーパーフィニッシュ等の機械研磨により所定の表面粗度に仕上げる。

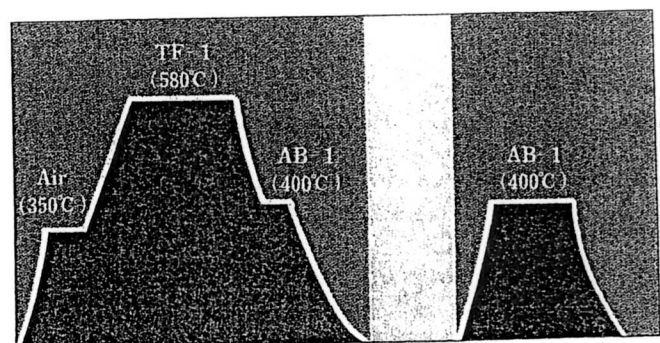


図 16 QPQ の処理工程

最後に酸化塩浴 AB-1 に短時間、再浸漬する。これにより硬質クロムメッキより遥かに優れた耐食性を得ることができ、外観は光沢のある黒色に仕上がる。オキシコート同様、耐摩耗性、耐焼付性、耐カジリ性、耐溶損性、初期なじみ性等の特性を有している。

### 3. 6 プラズマ(イオン)酸窒化法

オーストリアの RÜBIG 社は、マイクロパルス・プラズマ電源を使用したプラズマ(イオン)窒化と雰囲気炉の技術をミックスした新しいシステムを開発し、プラズマ(イオン)酸窒化処理を実施している。

図 17 は、プラズマ(イオン)酸窒化法の構成図である。同様に、ドイツのメタプラス・イオン社もパルス式プラズマ電源を使用した窒化炉により酸窒化複合処理

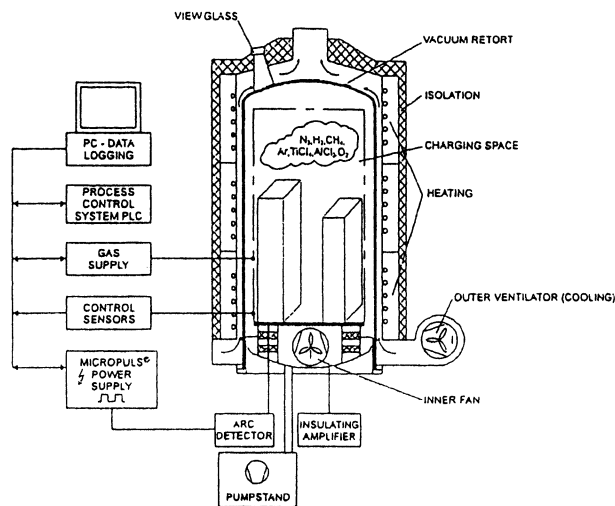


図 17 プラズマ(イオン)酸窒化法の構成図

処理(IONIT-OX)を実施している。両社とも日本国内の実績が少なく、詳細は不明である。

### 4. おわりに

地球環境問題に一石を投じることが出来ればと考え酸窒化を紹介してみた。残念ながら、プラズマ(イオン)酸窒化に関して資料が乏しく詳細説明が出来なかった。雑誌「熱処理」に2社の広告が掲載されているので、興味のある読者は2社に直接問合せ願いたい。

以上

#### < 参考文献 >

- (1) 梶澤 均 : 熱処理 39 巻 3 号, P.135 (1999)
- (2) 梶澤 均 : 熱処理 36 巻 6 号, P.383 (1996)
- (3) 宮田武, 伏見慎二 : 熱処理 16 巻 3 号, P.140 (1976)
- (4) 松本伸, 山田恒夫 : 熱処理 24 巻 3 号, P.159 (1984)
- (5) 竹内栄一 : 熱処理 22 巻 3 号, P.179 (1982)
- (6) 辻 新次, 浜瀬修先他 : 熱処理 44 巻 1 号, P.31 (2004)
- (7) 旭千代田工業(株) : 技術資料
- (8) 不二越冶金工業(株) : 技術資料
- (9) RÜBIG : 技術資料