

討17

工具鋼のイオン窒化

関西大学 工業技術研究所 エ博 高瀬孝夫

1 緒言: 近年, 50年以上前から使用されてきたNH₃ガスのみによる窒化の代りに, 種々の窒化法が開発されてきたが, 最近, 多くの, この利用度が高まってきた方法の一つとしてイオン窒化法があげられる。イオン窒化法の特徴は, 無公害でガス使用量が少なく, 他の窒化法にくらべて窒化時間が短かく, 処理温度が350~600℃で低いため変形が小さい。工具鋼として使用される金型鋼, 切削工具鋼は, 主として窒化処理前に焼入れ焼もどしされるが, 窒化温度が焼もどし温度に近いので, 両焼もどし効果が期待でき, 時効硬化性金型鋼では人工時効を窒化によって果すことができる。

工具鋼で窒化されるものは種々の用途があるが, 熱間および冷間プレス用, 熱, 冷間押出し用, 熱, 冷間ロール用など各種の切削工具用があげられよう。工具鋼をイオン窒化する場合, 一般機械構造用部品の処理とことなり, この処理条件をよまると, 耐久性の向上が果せない場合が多く, 各々の目的に応じた条件を決定する必要がある。金型および切削工具の処理条件と性能向上については多くの報告⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾がある。本報告は, 工具鋼のイオン窒化に関する基礎的問題と実用例についてのべる。

2 イオン窒化法とは: イオン窒化装置の主体は, 真空炉, 真空ポンプ, 電気ユニット, ガス供給源(N₂, H₂, 3その他), ガス流量計, 温度測定およびガス分圧測定器などからなり, 減圧された真空炉中で, 処理部品を陰極(-)炉体と陽極(+)にセットし, 炉内をN₂, H₂ 必要に応じて炭素系ガスを含む低圧(0.5~10Torr)のガス雰囲気にし, これに300~4500Vの電圧を印加すると, グロウ放電(Glow discharge)を起して装入したN₂, H₂ガスがN⁺, H⁺イオンになる。加えた電圧は処理部品の数mm手前で急激な電圧降下を起し, イオンのもつ高い運動エネルギーは処理部品の表面に衝突することにより熱エネルギーになり, 処理部品を加熱すると同時に, 一部はイオンを注入することにより窒化が起る。したがって, 処理部品を別の方法で加熱する必要がない。

使用される混合ガスとしては, 一般にN₂:H₂=10~70:90~30(Vol%)が使用され, N₂比率を自由に變えうるこれがイオン窒化の特徴であり, 使用ガス量もきわめて少ない。例えば, N₂:H₂=70:30, 5Torrでは, N₂の分圧は $p_{N_2} = 4.61 \times 10^{-3}$ atmである。

3 窒化にさいして必要なFe-N系およびFe-N-C系状態図⁽¹⁰⁾:

窒化にさいしては, Fig.1およびFig.2のFe-N系およびFe-N-C系状態図を知る必要がある。Fe-N系での二元共析点(アラウイト変態, $\gamma \rightleftharpoons \delta + \alpha(Fe)$) A₁ = 590℃でFe-C系の725℃よりも低い。窒化処理材にはCを含有しており, またNとCを同時に拡散させる軟窒化法が多く使用されているので, Fe-N-C系を考える必要がある。

一般に, 窒化にあたり, 処理部品の最表面に, 炭素鋼の場合, 稠密六方晶のε(Fe₃N₂炭窒化物)十面心立

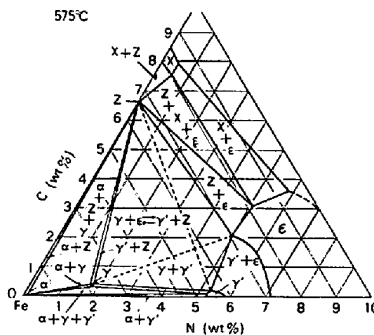


Fig. 2. Fe-N-C ternary diagram at 575°C.

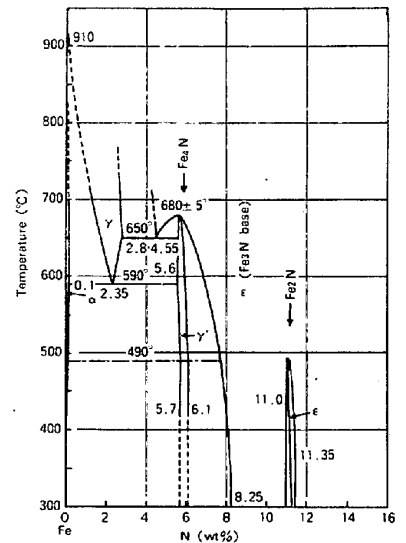


Fig. 1. Fe-N binary diagram.

方晶 δ (Fe_4N) の窒化物層 (化合物層または白層という) と、内部に N の拡散した拡散層がえられ、
 相は Fe-N-C 系状態図で示すように、550°C で最大 3.8% の C を固溶しうる。工具鋼には、Cr, V, Mo などの硬い窒化物を生成する合金元素を含有するので、最外層の窒化物層には、 $\epsilon + \delta'$ 以外に CrN , Cr_2N , VN , Mo_2N などが含まれ、拡散層には主として、これらの合金元素の窒化物が析出し、硬さがいじじりしく上昇し、顕微鏡では黒色に腐食される。これらの窒化物は微細であるので、X線回折では同定されなく、 ϵ , δ' のみ同定される。窒化物層の硬さはいじじりしく硬く、Hv 1000 以上もあることから、工具鋼は使用条件によってはこの存在が性能を低下させる場合もあり、また ϵ , δ' は 600°C 以上の加熱で分解しはじめ、700°C では完全に分解し、窒化物層を初化する。

4 窒化物層中の ϵ , δ' の加熱による分解：著者らの研究¹⁾による軟鋼を窒化し、900°C までの各温度で加熱後急冷した結果によると、Fig. 3 および Photo. 1 に示すように、600~650°C では ϵ , δ' の窒素量が減少し、700°C を越えて完全に分解して消失するに連れ、N が内部に拡散して Fe-N-C 系のマルテンサイトになる。熱間用金型で 600°C 付近の温度になると基地硬さの低下に連れ、窒化物層が弱体化し使用に堪えなくなる従来の報告²⁾と一致する。

したがって、熱間工具鋼の窒化温初は鋼の硬もどし温度よりも低い方が望ましく、また型の冷却方法も考える必要がある。

5 窒化物生成元素の標準生成自由エネルギー¹²⁾：工具鋼に含まれている合金元素の窒化物生成自由エネルギーを Table 1 に示す。工具鋼中で、合金元素は主として複炭化物として存在しており、これが窒化されると、窒化物を生成し易い合金元素が硬い窒化物を生成する目安として、生成自由エネルギーより判断して、V, Cr, Mo は窒化物を生成し易いことが推定されるであろう。

6 工具鋼のイオン窒化組織として何を認めるか：工具鋼をイオン窒化する場合、窒素量、窒素分圧、処理温度、処理時間を変えたことにより、3種類の組織がえられ、組織も自由に变化しうる。

Photo. 2¹³⁾ は3種の窒化組織を示し、使用目的に応じて、A, B, C するうち、A = 面心立方晶の δ (Fe_4N) + 合金元素の窒化物を含む窒化物層と拡散層、B = 稠密六方晶 ϵ + 合金元素の窒化物と拡散層、C = 拡散層のみの3種がある。

靱性について、これらの組織と考考のために NH_3 窒化のものについて比較すると、Fig. 4¹⁴⁾ に示すゆじり試験において、拡散層のみの (a) がもっとも靱性が大きく、次に δ' (b) である。熱間用工具については δ' 、切削工具では拡散層のみが実用的効果が大きい報告²⁾がある。

拡散層のみの組織をうるには、窒素が

Temp	Structure
25°C	$\gamma + \alpha + \alpha$ As tuffrided
600	$\gamma + \alpha$
650	$\gamma + \alpha$
700	$\gamma + \alpha$
750	$\gamma + \alpha$
800	$\gamma + M + \alpha$
850	$\gamma + M + \alpha$
900	M

Fig. 3. Structure of tuffrided and water quenched mild steel from reheating temperature.

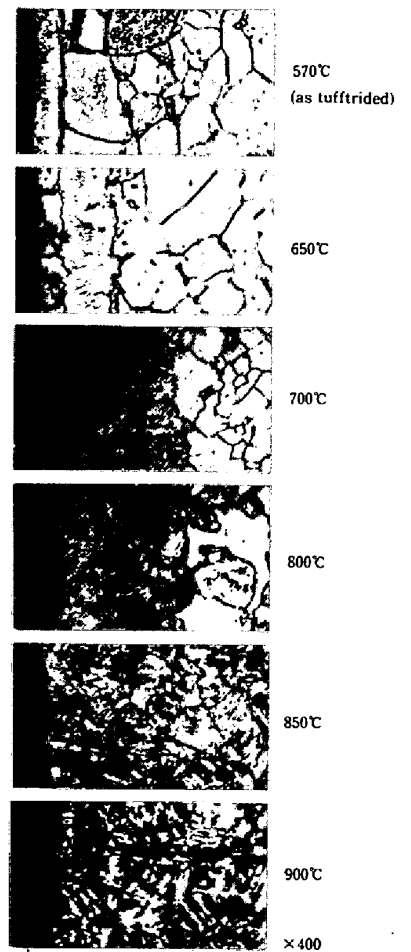


Photo. 1. Change of microstructure of tuffrided and mild steel from reheating temperature.

Table 1. Standard free-energy of nitride formation at 800°k (527°C).

Nitride	Free-energy cal/mol
CrN	-12 100
Cr ₂ N	-14 300
VN	-25 800
Mo ₂ N	-4 700
AlN	-57 100
TiN	-62 300
Si ₃ N ₄	-11 300
Fe ₄ N	+6 600
Fe ₂ N	+10 200

テンシールを低くし、できる限り低温度で短時間処理するこゝが報告されているが、拡散層が浅くなる。そこで、窒化物層を生かさせることにより拡散層をより深くしたのち、処理部局の精度に問題が残るが、機械的、化学的あるいはイオンスパッタリングにより窒化物層を除去する方法などがある。

7 窒化物層の除去法

7.1 機械的あるいは化学的除去法¹⁵⁾:

- とつとつ簡単な除去法として、(1)ラッピング法
- (2) 200 × シュエ Al₂O₃によるブラスト法
- (3) アルカリ溶液中に浸漬する方法 (4) 電解研磨法などがあげられる。

7.2 加熱による方法¹⁵⁾: 500~570°C 付近の天空气中加熱法と N₂:H₂=10:1.5 の混合ガス中で加熱する方法がある。

7.3 水素イオンスパッタリングによる除去法¹⁶⁾: 著者らは、SKD61, SKD62, SKD5 について、550°C, 5Torr, N₂:H₂=70:30 で窒化後、同一温度でスパッタリングした。Photo.3の窒化のまま生成した窒化物層は除去されて Photo.4に示す X線回折では 550°C × 3hr-5hr で完全に除去された Fe のみ同定された。SKD5 について、このときより硬さ種々種曲線を求めると、Fig.5のよりに、窒化物除去、窒化物層直下の窒化物が減少して硬さが低下している。この事実は D.B. Clayton¹⁷⁾ の N₂+H₂ ガス中加熱で確認している。

8 高速度鋼のイオン窒化後焼入れし加熱による寿命の向上:

切削工具鋼の場合、拡散層のみ生かさせる必要があるが、この方法として著者らの研究¹⁸⁾による高速度鋼をイオン窒化後焼入れし温度で再加熱し、窒化物除去とゆるやかな硬さ推移曲線とする方法がある。鋼種として Mo 高速度鋼 (C1.00, Cr 4.00, Mo 8.75, W 1.75, V 2.00) を使用し、1180°C で油焼入れ後、N₂:H₂=20:80, 10Torr, 500°C × 30min イオン窒化後、570°C × 1hr 2~3回再加熱しをしを行った。このときの硬さ推移曲線を Fig.6に示す。焼入れし回数がませば、ゆるやかな硬さ曲線がえられ、切削工具としての必要条件になる。窒化前の素材の X線回折では、N₂C + α' が同定されたが、イオン窒化すると δ + α' となり、570°C 再加熱しでは δ は消失して Photo.5 のよりに拡散層のみとなっている。

この結果を管用タップ (JIS B 4446) に応用し、複切削材として、機械構造用管を用い、寿命試験の結果、焼入れし焼入れのままでは 1000個、イオン窒化のままでは 200~1700個であったが、窒化後再加熱ししを行ったものは 5000個以上となり、5倍以上寿命が向上した。

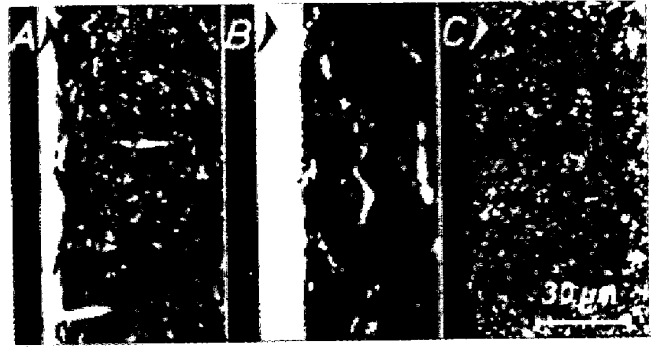


Photo. 2. Structure of three ion-nitrided layer (C 0.38, Cr 1.10, Mo 1.50, V 1.00)

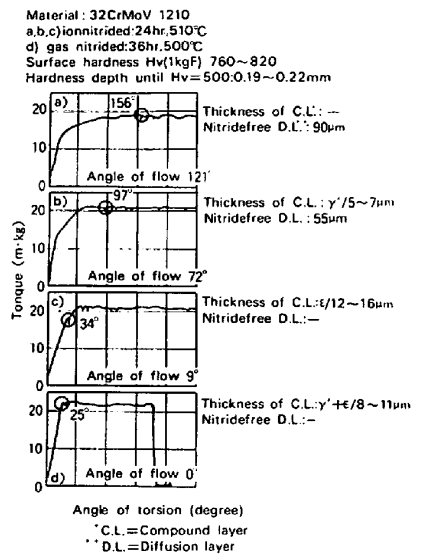


Fig. 4. Torsion crack sensitivity of 32CrMoV 1210 nitrided in various ways.

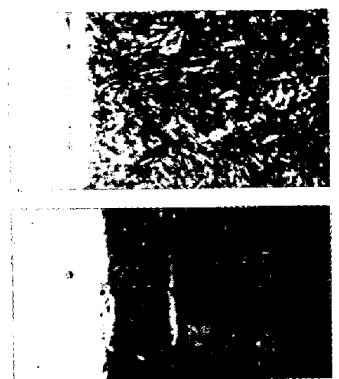


Photo. 3. Microstructure of various die steels, nitrided for 15hr at 550°C in N₂: H₂ = 70:30 (× 400, Etching: 3% Nital).

9 工具鋼のイオン窒化処理実用例：Photo.6は熱向プレス用金型 (C0.38, Si1.10, Cr5.50, Mo1.50, V1.00) を540°C×16hr イオン窒化後の硬さ曲線と組織を示し、表面硬さ Hv1000程度、全窒化深さは0.3mm、窒化物層厚みは6μでγ'単相、拡散層の結晶粒界に窒化物は存在しない。NH₃窒化による寿命が25~62%上昇した。

(西ドイツでの実用結果)

わが国でも、最近、各種の熱向プレス型をイオン窒化して、金型の耐疲労はむしろ向上し、時効硬化材を使用し、450°Cでイオン窒化に人工時効硬化と併用のため変形が少なることがいわれている。

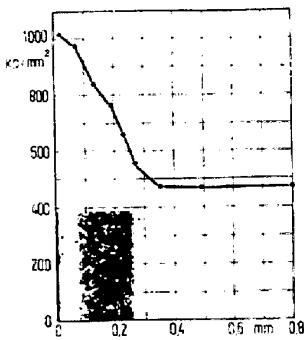


Photo. 6 Hardness distribution (540°C×16hr ion nitrided).

C 0.38
Si 1.10
Cr 5.50
Mo 1.50
V 1.00

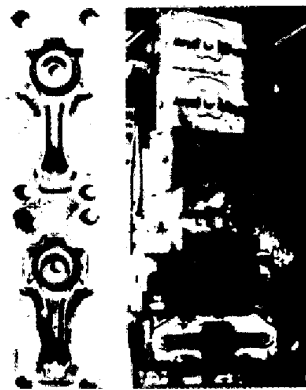


Photo. 7 Forging die.
Left: 530°C×20hr ion-nitrided
Right: 540°C×24hr ion-nitrided



Photo. 9. 500°C×30 min ion nitrided, diffusion zone (25μ) (High speed steel). (×200)

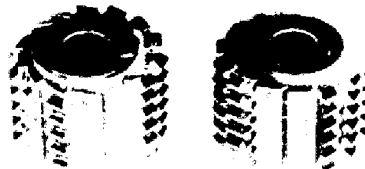


Photo. 8. 500°C×30 min ion nitrided (High speed steel).

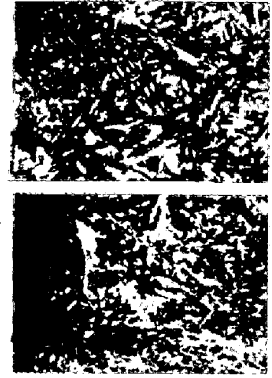


Photo. 4. Microstructure of various die steels, treated by H⁺ sputtering for 10hr at 550°C after ion-nitriding for 10hr at 550°C in N₂:H₂=70:30 (×400, Etching: 3% Nital).

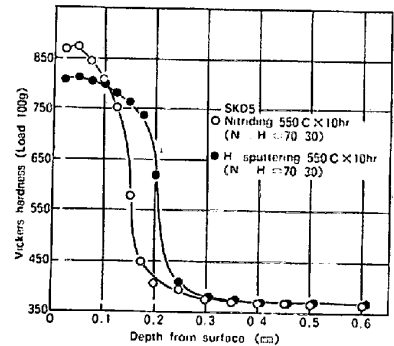


Fig. 5 Hardness distribution curves of SKD5, treated by H⁺ sputtering for 10hr at 550°C after nitriding for 10hr at 550°C in N₂:H₂=70:30.

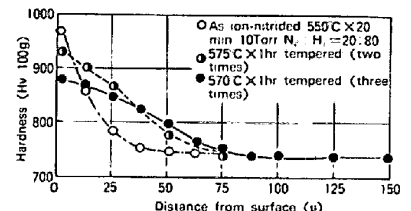


Fig. 6. Hardness distribution of ion-nitrided and tempered high speed steel tap.



Photo. 5. 570°C×1hr 3 times tempered after in nitrided (deep diffusion zone). (×200)

Photo.7は熱向プレス用金型の一例で、左図は40kg重量である。(西ドイツ)
Photo.8はカッターで、その組織はPhoto.9に示し、拡散層のみ、2~3倍向上した。(西ドイツ)

(文献)

- 1) B. Edenhofer: Oberflächentechnik, 11 (1973) 7/8, S22
- 2) B. Edenhofer: Härtereitechn. Mitt., 30 (1975) 1, S21
- 3) K. Keller: Härtereitechn. Mitt., 26 (1971) 2, S120
- 4) 深沢: 金属材料, 15 (1975) 7, 10
- 5) 小林: 金属材料, 15 (1975) 7, 57
- 6) 高瀬: 金属材料, 15 (1975) 7, 19
- 7) 上原, 碓川, 関谷, 神谷: 電気製鋼, 48 (1977) 1, 4
- 8) 日本ハーフカライジング技術資料
- 9) F. K. Naumann und G. Lansheid: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1968), 677
- 10) 高瀬, 中村, 田中, 池永: 熱処理, 16 (1976) 4, 208
- 11) 沢村: 鉄鋼の化学熱力学, (1971), 181
- 12) Klöckner Ionon GmbH 技術資料
- 13) B. Edenhofer: Heat Treatment of Metals, (1972), 2
- 14) D. B. Clayton and K. Sachs: Heat Treatment of Metals, (1976), 1
- 15) 高瀬, 中村, 宮田: 日本熱処理技術協会, (1979), 5月講演
- 16) 高瀬, 藤村, 市井: 関西大学工業技術研究所技報, (1979), 3月