

# 鋼の窒化層の特性におよぼすCrおよびAlの影響

鈴木 信一\*・内藤賢一郎\*<sup>2</sup>

Influence of Cr and Al on the Properties of Nitrided Cases of Steels

Nobukazu SUZUKI and Ken-ichirō NAITO

**Synopsis :** Influence of Al and Cr on the properties of nitrided cases was studied for JIS-SACM645, SCM440 and SKD61 steels under as-nitrided (793K-216ks) and reheated (773 to 973K-3.6ks) conditions, using hardness measurement and X-ray diffraction analysis.

Hardness and residual stress distribution in the nitrided case did not change under as-nitrided condition and reheated condition at 873K for 3.6ks after nitriding for any of the three steels. SCM440 and SKD61 steels, containing Cr, showed good correlation between hardness of nitrided case and lattice strain induced by nitrogen atoms, while SACM645 steel, containing Al, showed no correlation. The hardening mechanism of nitrided case therefore differ between Cr containing steel and Al containing steel.

**Key words :** surface hardening ; nitriding ; steels for nitriding ; residual stress ; lattice strain.

## 1. はじめに

CrあるいはAl等を含有する、いわゆる窒化用鋼は、窒化加工によって、表層が著しく硬化する。鋼中において、N原子の移動は比較的容易であるが、CrあるいはAl等の置換型原子は数原子距離しか移動できない条件下で窒化した時、もっとも硬化する事実から、窒化硬化機構は、置換原子-侵入原子型GPゾーン (Guinier-Preston zone) の形成も考えられている<sup>1)</sup>。すなわち、高窒素ポテンシャル下で鋼中に「押し込まれた多数のN原子」とこれに見合う量のCrあるいはAlの存在とこれら置換型原子の僅かな移動でGPゾーンが形成され、これによって生じる大きな内部歪が窒化層の硬さの原因と考えられる。

Fe-Cr, Fe-TiあるいはFe-Mo系合金は、窒化硬化機構に関する研究が色々と報告されている<sup>2)~5)</sup>。しかし、Fe-Al系合金は窒化用鋼の原点とも言うべきものであるが、その窒化硬化機構に関する研究はほとんど見あたらない。

本研究は、実用的な見地から、Cr系窒化用鋼とAl系窒化用鋼との窒化層の特性を比較し、両者の差異を考察したものである。以下、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

窒化硬化がGPゾーンによるものとするれば、窒化後、温度を高めると、GPゾーンは本来の平衡析出物へと変化し、硬さが低下する。Cr系およびAl系窒化用鋼におけるこの変化

Table 1. Chemical composition of steels used (mass%).

steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Al
SACM645	0.46	0.34	0.54	1.50	0.16	—	1.06
SCM440	0.41	0.28	0.77	1.08	0.16	—	—
SKD61	0.36	0.89	0.44	5.06	1.20	0.81	—

を追求しつつ、両鋼の窒化層の特性を比較検討した。そのために、これら窒化用鋼の窒化したまま、あるいは再加熱したものの窒化層の硬さ試験およびX線回折試験を行なった。

供試材は、主要化学成分を Table 1 に示す JIS規格の SACM645 (1173K焼入れ-963K焼戻し)、SCM440 (同1123K-853K)、SKD61 (同1273K-873K) 鋼の調質材で、よく窒化加工品に使用されている Al系と Cr系を代表する鋼である。これらを用いて製作した 20φ×10mm 試験片を 793K-216ks 窒化し、一部の試験片は 773~973K の窒素雰囲気中で 3.6ks、再加熱した。これら処理後の試験片について 0.025kg 荷重で測定した窒化層のマイクロビッカース硬さ推移曲線および残留応力分布を測定した。残留応力測定は X線で行ない、そのときの  $\alpha$ -Fe(211) 回折線の半価幅およびその回折角  $2\theta$  から格子定数を求めた。以下、SACM645、SKD61 鋼の結果を主に示す。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 硬さ推移曲線

Fig. 1, 2 は、SACM645 および SKD61 鋼の窒化のままお

平成 6 年 12 月 2 日受付 平成 7 年 2 月 10 日受理 (Received on Dec. 2, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

\* パーカーS・N工業(株) (Parker S・N Kogyo Corp.)

\* 2 新日本製鐵(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

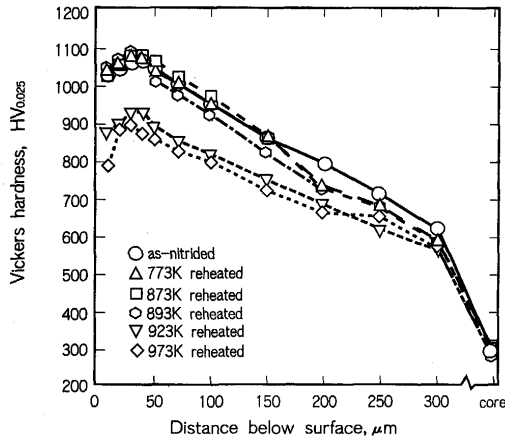


Fig. 1. Effect of reheating temperature on the hardness profile for steel SACM645 nitrided at 793K for 216ks.

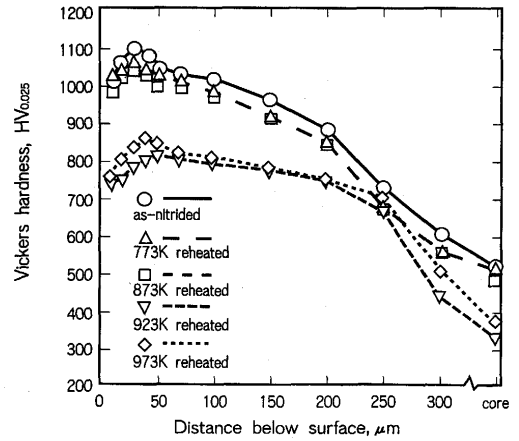


Fig. 2. Effect of reheating temperature on the hardness profile for steel SKD61 nitrided at 793K for 216ks.

よび773~973K-3.6ks再加熱したものの窒化層の硬さ推移曲線を示す。いずれの場合も、表面近くの硬さはやや低く、最高硬さは表面から30~50μm内部に入った位置にある。表層約20μmには化合物層が存在し、この層はポーラスで、かつ脆いために、硬さ測定時に化合物層が破壊することもあり、化合物層本来の硬さはおそらく測定できない。このために、最表層の硬さの測定値は化合物層本来の硬さより低い値を示していると考えられる。また、再加熱したものの場合は、加熱温度の高いほど、最表層の硬さ低下が大きい。これは後述するように、再加熱によって、化合物層が変化したことによるものである。

各鋼の窒化層の最高硬さは、SACM645、SKD61鋼が約HV(0.025)1100を示し、SCM440鋼は約HV800で、前二者より低い。最高硬さにおよぼす再加熱温度の影響をみると、SACM645鋼は893Kまで、SKD61およびSCM440鋼は873Kまで、最高硬さに顕著な変化がみられないが、それらを超えると、最高硬さは低下する。いずれの鋼の窒化層もかなり熱的に安定であるといえる。SACM645鋼の生地硬さは、再加熱によって、ほとんど変化しないが、SKD61鋼のそれは873Kから973Kで大きく変化する。これらの変化は各供試材の焼戻し条件に起因するものである。

Fig. 3は、各ケースの光学顕微鏡組織の一部を示したもの

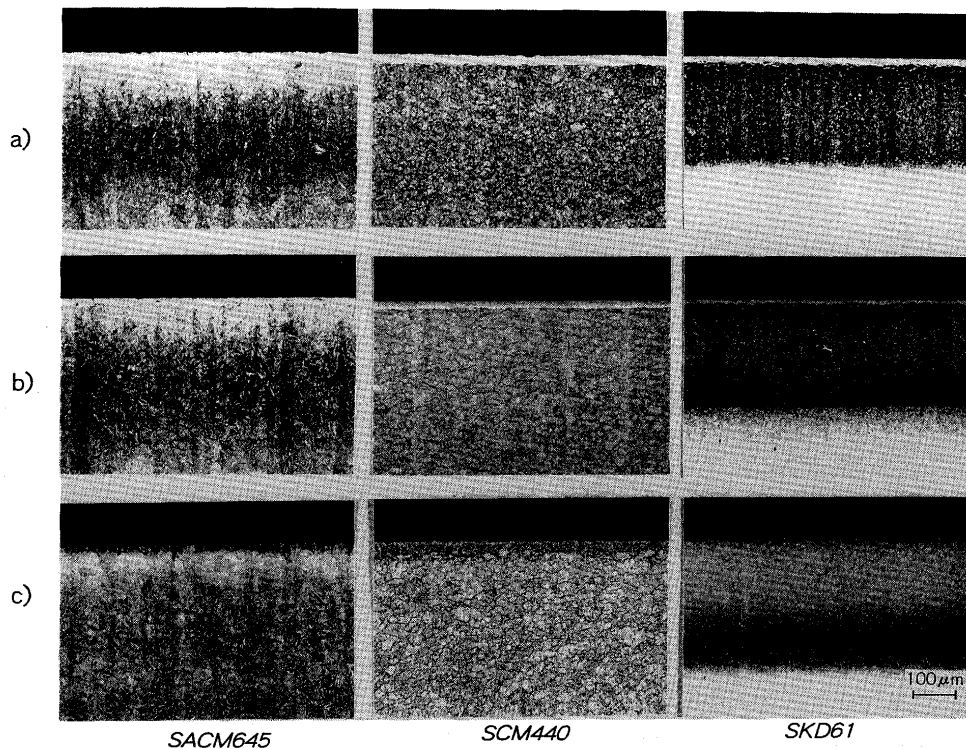


Fig. 3. Surface microstructures of a) as-nitrided, b) 873K reheated and c) 973K reheated each steel nitrided at 793K for 216ks.

である。いずれの鋼も、773K再加熱では、顕著な組織変化はみられないが、873Kから973Kになると、光学顕微鏡的にも変化がみられ、特に、化合物層の変化は顕著である。

### 3.2 X線回折

窒化後の再加熱による表層の組成変化をX線で調べた。いずれの鋼も、773Kで再加熱したものは $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>Nと $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nとの混合組成で、窒化のままのものとはほとんど変わらない。しかし、873Kで再加熱したものは、Fig. 4に示すように、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nが多く、Feの回折線がみられるようになる。973Kになると、ほとんどFeの回折線のみになる。これは、973K再加熱により、化合物が熱分解し、化合物層中にあったNは内部へ拡散するものもあろうが、外部へも逸散(脱窒)することを示す(Fig.13参照)。

各鋼とも、最高硬さを示す位置は表面から30~50 $\mu$ m内に入ったところにあり、この位置のX線回折結果の一例をFig. 5に示すが、いずれの場合もFeの回折線しかみられず、この位置が最高硬さになる原因らしきものは認められない。

### 3.2 残留応力分布

窒化加工において「押し込まれたN原子」で生じる内部歪

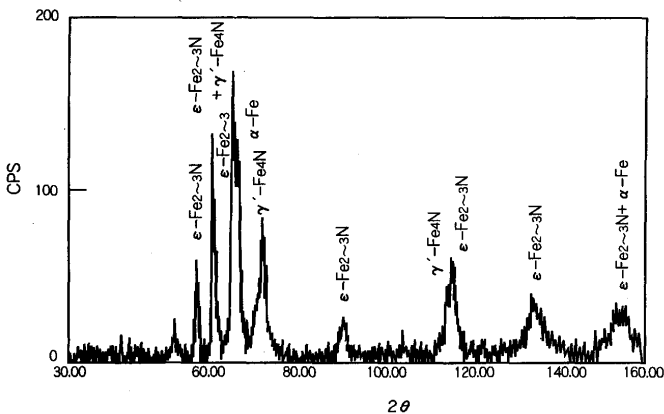


Fig. 4. X-ray diffraction pattern from the skin of steel SACM645 reheated at 873K for 3.6ks after nitriding.

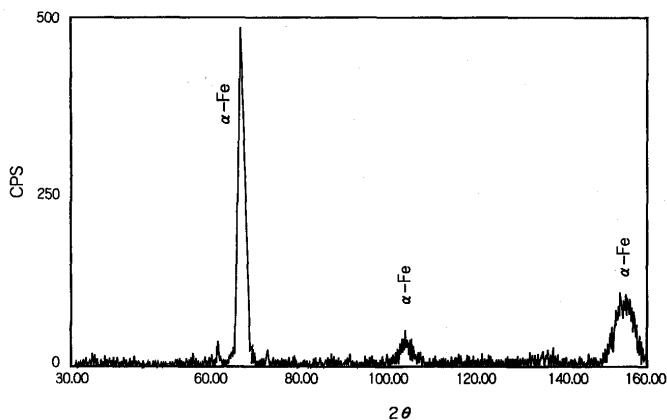


Fig. 5. X-ray diffraction pattern from 50 $\mu$ m below the surface of the specimen illustrated in Fig.4.

は、N原子の存在状態の他、供試材の異方性、格子欠陥あるいは力学的拘束の影響を受けて、均一な歪と不均一な歪との混合したものとなる。前者は、X線回折において、回折線のピークシフト(格子定数の変化)として観察され、これは残留応力が生じた証でもある。後者は回折線の半価幅の増加(今の場合、結晶粒径は皆大差ないので、主として格子の乱れが原因)として観察される。

Fig. 6, 7は、上記の硬さ分布を測定した同じ試験片の窒化層の残留応力分布を示す。ただし、残留応力を求める場合の初期表面(図の原点)は、電解研磨によって、化合物層を除去した面である。いずれの場合も、原点から150~200 $\mu$ mのところでもっとも大きな圧縮残留応力を示す。残留応力分布におよぼす再加熱温度の影響は、硬さの場合と同様、873Kまでは顕著な変化が無いが、973Kになると、残留応力は小さくなる。また、残留応力と硬さとの間の相関性は認めにくい。

表層近くは、「押し込まれたN原子」が多く、大きな内部歪が発生するはずである。その結果、硬さも高くなったと考えられるにもかかわらず、残留応力は小さい。この理由

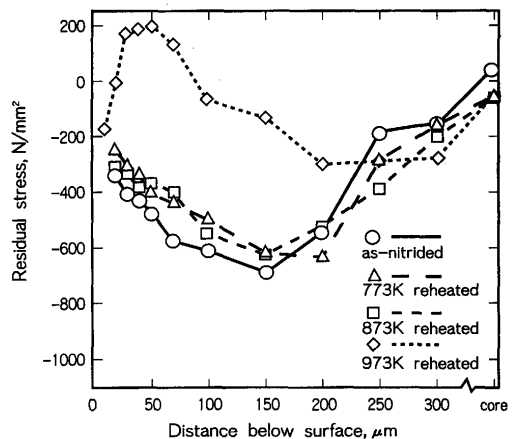


Fig. 6. Residual stress distributions of the specimens illustrated in Fig.1.

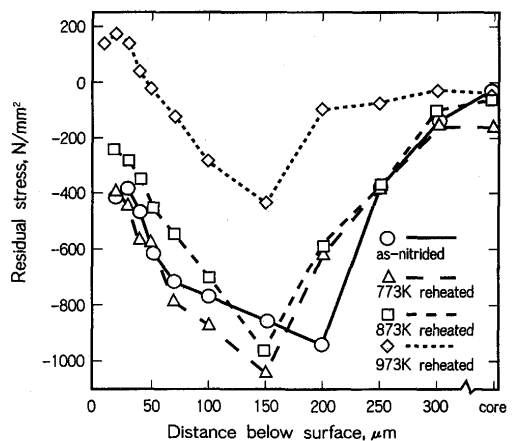


Fig. 7. Residual stress distributions of the specimens illustrated in Fig.2.

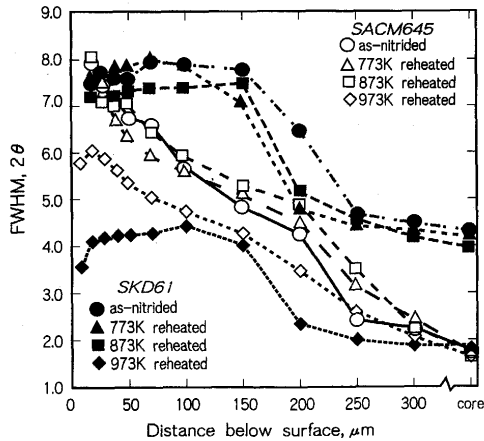


Fig. 8. FWHM distributions of each as-nitrided and reheated steel. FWHM: Full width of half maximum intensity of Fe(211) diffraction pattern.

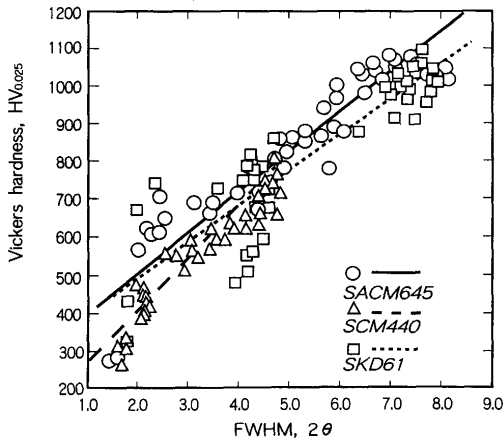


Fig. 9. Relation between FWHM and hardness of each steel.

は、測定される残留応力が均一歪の結果であって、不均一歪にはほとんど影響されないため、内部歪が大きくても、均一歪が大きいとはいえないことおよび表面の力学的拘束が弱いため、表面に近い残留応力は解放され易いことにあると考えられる。

さらに、残留応力を測定したX線回折データから、 $\alpha$ -Fe(211)回折線の半価幅を求め、Fig. 8に一括して示す。これら半価幅と硬さとの相関性をFig. 9に示す。いずれのケースにおいても、両者間には比較的良好な相関があり、窒化加工のままおよび再加熱後の硬さは、半価幅、すなわち「押し込まれたN原子」により生じた不均一歪と関係の深いことがわかる。鋼種毎の回帰直線の勾配は、いずれも大差ないが、これら回帰直線に対するばらつき(標準偏差)は、SCM440, SACM645, SKD61鋼の順に45, 79, 93で、次第に大きくなっている。

### 3.3 格子歪

「押し込まれたN原子」によって、鉄の結晶格子は膨らむ。

この膨張による格子歪を $\alpha$ -Fe(211)回折線の $2\theta$ から求める。今の場合残留応力を伴っているため、鉄の結晶格子もこの影響を受けている。「押し込まれたN原子」によって膨らんだ鉄の格子定数を求めるには、残留応力の影響を除かなければならない。

試験片の測定面に圧縮残留応力が存在すると、これに平行な(211)面間隔 $d_p$ はこの応力の影響を受けて最大となり、これに直角な(211)面間隔 $d_n$ は最小となる。したがって、 $d_p$ と $d_n$ の間には応力の影響を受けない(211)面間隔 $d_0$ が存在する。また、窒化面に平行な面内の圧縮残留応力はほぼ等2軸、 $\sigma_x = \sigma_y$ と考えられるから、試験片表面の法線とX線入射方向とのなす角度 $\psi$ が、

$$\sin^2 \psi = 2 \cdot \nu / (1 + \nu), \quad \nu: \text{ポアソン比}$$

なる条件で測定される面間隔は、残留応力の影響を受けない $d_0$ である<sup>6)</sup>。この式を基に、各ケース毎、各深さの $d_0$ を求め、これらから各格子定数を計算した。

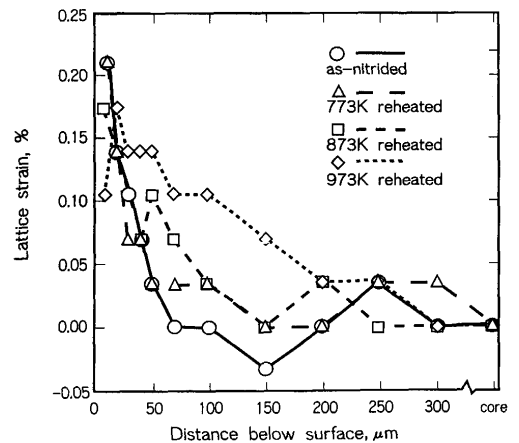


Fig. 10. Lattice strain distributions calculated from X-ray results of as-nitrided and reheated steel SACM645.

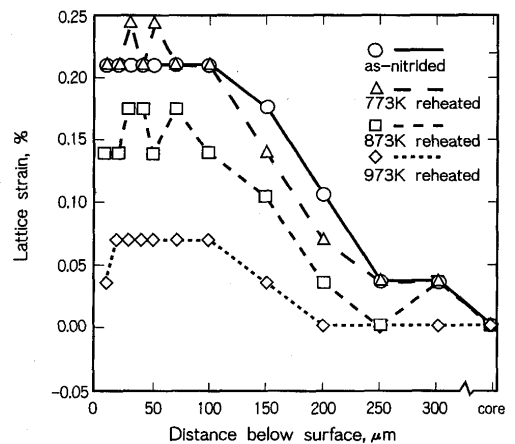


Fig. 11. Lattice strain distributions calculated from X-ray results of as-nitrided and reheated steel SKD61.

一方、供試材の焼戻し温度および焼戻し特性が異なるために、窒化加工におけるNの及ばない生地の格子定数が処理内容によって変化している。そこで、各ケース毎の生地の格子定数 $a_c$ に対する各測定位置の格子定数 $a_d$ の変化を格子歪、 $((a_d - a_c)/a_c) \times 100\%$ として表わした。これらの結果をFig.10, 11に示した。これらの格子歪は、「押し込まれたN原子」が固溶あるいはそれに近い状態(GPゾーン)にあることに起因するものであって、「押し込まれたN原子」が析出物(平衡あるいはそれに近い析出物)を形成するものであれば、そのN原子はX線回折で求められる格子歪には関与しない。

いずれの鋼の場合も、973K再加熱を除いて、表面(化合物層は除去)に近いほど、格子歪は大きく、固溶あるいはそれに近い状態にあるN原子の多さを示している。Jackは、Nの固溶による鉄の格子定数の増分 $\Delta a_n$ を $\Delta a_n = (0.0285 \pm 0.0015) \text{ \AA}/\text{mass\%N}$ としている<sup>1)</sup>。そこで、 $\Delta a - a_c = \Delta a_n \cdot N_{\text{mass\%}}$ として、各ケースの固溶N量を計算した。この結果の中央値は、計算式からわかるように、Fig.10, 11の縦軸を「固溶窒素, mass%」と読み変えても大差なく、表層は、約0.2mass%で、異常な過飽和状態にあることがわかる。

Fig.12は、上記の格子歪と硬さとの関係を各鋼種毎に示したものである。これら回帰直線に対するばらつき(標準偏差)は、SCM440, SKD61, SACM645鋼の順に64, 87, 198で、次第に大きくなっており、SACM645鋼の場合はもはや両者間に相関があるとはいえない。SACM645鋼の格子歪変化を示したFig.10をみると、特に「窒化のまま、○印」の場合、化合物層近くの歪は0.21%であるのに、原点から約60 $\mu\text{m}$ の位置では0である。しかし、各鋼の窒化層(化合物層を含む)のN濃度をX線マイクロアナライザー(EPMA)で測定(精度には問題がある)してみると、Fig.13に示すように、約80 $\mu\text{m}$ 位置(化合物層約20 $\mu\text{m}$ +60 $\mu\text{m}$ )で、SACM645鋼にも相当量のNが検出される。これらの結果は、SACM645

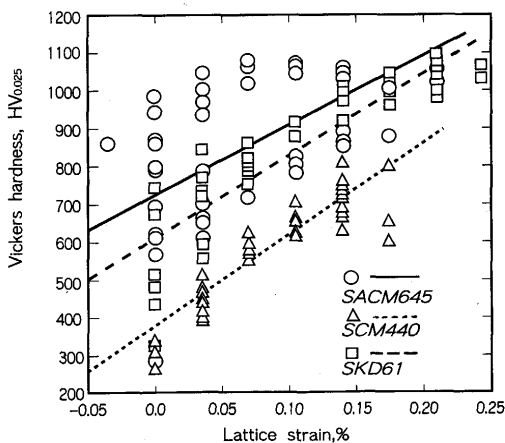


Fig. 12. Relation between lattice strain and hardness of each steel.

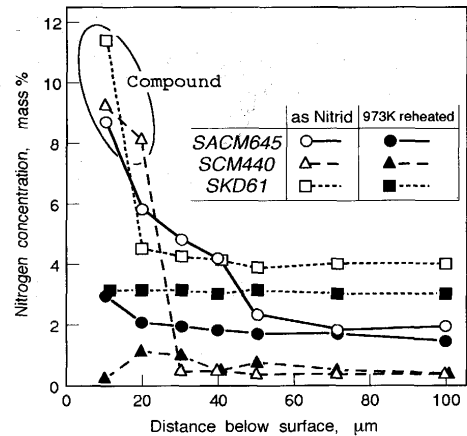


Fig. 13. Nitrogen concentration profiles as determined by EPMA for SACM645, SCM440 and SKD61 steels nitrided at 793K for 216ks.

鋼も化合物層近くは過剰Nによる固溶相当のNが存在するものの、窒化面から80 $\mu\text{m}$ 位置近傍に存在するNは析出物(おそらく、 $\text{AlN}$ )を形成していることを意味するものと思われる。したがって、Fig. 1に示したこの位置の硬さ(HV約1000)は格子歪では説明できず、非常に細かい析出物によるものと考えざるをえない。すなわち、Fig.12にみられる相関性から、SCM440およびSKD61鋼の窒化層の硬さは、Jackのいう<sup>1)</sup>GPゾーンの生成による格子歪が関与していると考えられるが、Alを多く含むSACM645鋼の窒化層の硬さは、AlとNとの親和力が強いために、Cr-N GPゾーン形成に優先して、極く微細な $\text{AlN}$ が多数生成したことによるものと思われる。

一方、格子歪の再加熱による変化をみると、SKD61鋼は、再加熱温度が高くなるとともに、窒化層の格子歪が小さくなるが、SACM645鋼は、原点から約30 $\mu\text{m}$ を除いて、大きくなる。これをFig.13に示したN濃度でみると、再加熱温度が高くなるに伴い、程度に差はあるが、両鋼ともN濃度は減少している。したがって、SACM645鋼は、AlとCrが共存するために、再加熱温度が高くなると、N原子の再配列が起こると思われるが、その詳細は不明である。

なお、格子歪(均一歪)と不均一歪との関連は、格子歪が先あって、その状態の不均一性が半価幅に現われているのであるから、この両者の硬さに対する影響は、それぞれが独立に寄与するものと考えられる。しかし、Fig. 9とFig. 12とを比較してわかるように、ビッカース硬さは格子歪のゆらぎをも含む半価幅に現われる歪の不均一度がよりよく対応している。

#### 4. まとめ

よく窒化加工に供されているAl系のSACM645とCr系のSCM440およびSKD61鋼を同一条件で窒化した窒化層の特性を比較検討した。得られた結果の要点を以下に列挙する。

1) これら鋼の窒化層は、873k-3.6ks程度再加熱しても、硬さおよび残留応力分布がほとんど変化しない。

2) 再加熱温度が873Kを超えると、化合物層が変化し、化合物層中の $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nが多くなっていく。973Kになると、化合物層が無くなり、脱窒および窒素の内部への拡散が起こる。

3) これら鋼の窒化層の硬さは、X線による残留応力との相関は認めにくいだが、 $\alpha$ -Fe(211)回折ピークの半価幅と比較的よい相関がある。

4) 「押し込まれたN原子」によって生じる格子歪は、いずれの鋼も、化合物層近くで最大となり、その値は0.2%程度である。また、この値を固溶窒素量に置き直すと、0.2mass%となり、異常な過飽和状態にある。

5) Cr系のSCM440およびSKD61鋼は、窒化層の硬さと格

子歪との間により相関が認められるが、Al系のSACM645鋼は、相関が認めにくい。

6) 窒化層(化合物層を除く)の固溶あるいはそれに近い状態にあるNに起因する格子歪の様子および再加熱による格子歪の挙動が、Cr系のSKD61鋼とAl系のSACM645鋼とで異なる。

## 文 献

- 1) K.H.Jack : Heat Treatment '73, London, The Metals Soc., (1975), p.39
- 2) J.H.Driver and J.M.Papazian : Acta Met., 21 (1973), p.1139
- 3) R.B.Nicholson et al : J.Inst. Met., 87 (1958-9), p.433
- 4) J.H.Driver et al : Phil. Mag., 26 (1972), p.1227
- 5) E.P.Butler and G.Thomas : Acta Met., 18 (1970), p.347
- 6) 仁田勇監修 : X線結晶学 上, (1959), p.354 [丸善]