

窒化用鋼のガス窒化特性に及ぼす処理温度の影響

石川 信行*・白神 哲夫*・佐藤 馨*・石黒 守幸*²・梶澤 均*³・桑原 美博*⁴

Effects of Nitriding Temperature on Gas Nitriding Property of Steels for Nitriding

Nobuyuki ISHIKAWA, Tetsuo SHIRAGA, Kaoru SATO, Moriyuki ISHIGURO, Hitoshi KABASAWA and Yoshihiro KUWAHARA

Synopsis : Effects of nitriding temperature on gas nitriding property of SACM645 steels were investigated in order to develop a new nitriding process. In this investigation, TEM observation was performed to study surface hardening mechanism in gas nitriding.

Effective case depth increased with nitriding temperature was raised. On the other hand, surface hardness decreased as nitriding temperature increased. Precipitation of complex nitride (Al, Cr) N which has f.c.c structure was observed in the nitrided layer. It is proved that, surface hardness increased at lower nitriding temperature because precipitates became fine and were inducing large coherent strain on matrix. In examining a few patterns of temperature profiles in nitriding, it is concluded that the nitriding process with continuous heating showed better nitriding property than other ordinary nitriding processes. The reasons for this are as follows, i) high surface hardness obtained at lower temperature in the early nitriding stage is maintained in higher temperature, ii) enough amount of nitrogen diffuse into the steel during continuous heating.

Key words : heat treatment ; surface hardening ; gas nitriding ; steel for nitriding ; TEM ; precipitation.

1. 緒言

窒化処理は熱処理歪みが小さく、そして全表面を均一に硬化できることから、自動車用歯車等従来の浸炭処理の代替としてその適用範囲が広がっている¹⁾。窒化処理は硬化層深さが小さいため長時間の処理が必要となることが問題とされているが、これまで窒化特性に及ぼす合金元素の影響については数多くの研究がなされており^{2,3)}、迅速窒化が可能な窒化用鋼の開発が進められている^{4,5)}。これに対して窒化条件の影響については、ガス窒化、イオン窒化、塩浴窒化など種類の異なる窒化方法についての比較検討はなされているが^{6,7)}、基本となる処理温度や温度プロファイルの影響についての系統的な検討は少ない。また、窒化処理では表面に ϵ -Fe₂₋₃Nや γ' -Fe₄Nから成る脆い化合物層が生成するが、化合物層が厚くなると耐ピッチング性の低下⁸⁾や熱処理歪みの増大⁹⁾を招くことから、化合物層の生成がより少ない窒化方法が望まれている。

一方、窒化処理による硬化機構については微細窒化物による析出硬化^{10,11)}やG-Pゾーンの形成¹²⁾等の要因が考えられているが、実用鋼であるSACM645についてはその硬化機構が不明な点も多い。

本報告では、ガス窒化特性に及ぼす処理温度及び温度プ

ロファイルの影響を調査し、優れた窒化特性が得られる窒化方法の検討を行うと共に、透過電子顕微鏡による観察を行い表面硬化機構の検討を行った。

2. 実験方法

供試鋼はJISに規定された窒化用鋼であるSACM645を用いた。化学成分をTable 1に示した。この供試鋼は焼入れ焼戻し処理(焼入れ温度900°C, 焼戻し温度675°C)を行った後、N₂:NH₃:CO₂ = 1:1:0.07の雰囲気からなるガス窒化処理を行った。窒化条件は、まず窒化特性に及ぼす処理温度の影響を調査するために、510~620°Cの一定温度で20時間の処理を行った。次に温度プロファイルの影響を調査するため、Fig. 1に示した3種類の窒化処理を行った。

窒化処理材について、硬さ分布測定、EPMAによる窒化濃度分布の測定を行うとともに、窒化層のマイクロ観察及び表面に形成する化合物層についてX線回折による相の同定を

Table 1. Chemical composition of steel.

	(mass%)							
steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo
SACM645	0.46	0.21	0.37	0.010	0.013	0.95	1.50	0.16

平成7年8月23日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Aug. 23, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials and Processing Research Center, NKK Corp., 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

* 2 NKK鉄鋼技術センター (Steel Technical Center, NKK Corp.)

* 3 (株)日本テクノ (Nihon Techno Co., Ltd.)

* 4 長岡電子(株) (Nagaoka Denshi Ltd.)

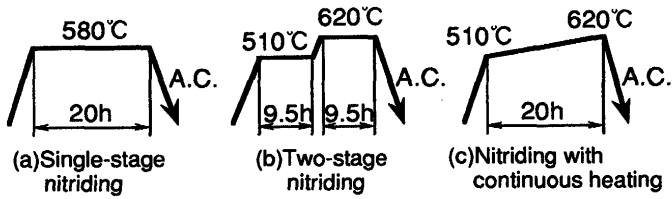


Fig. 1. Nitriding conditions.

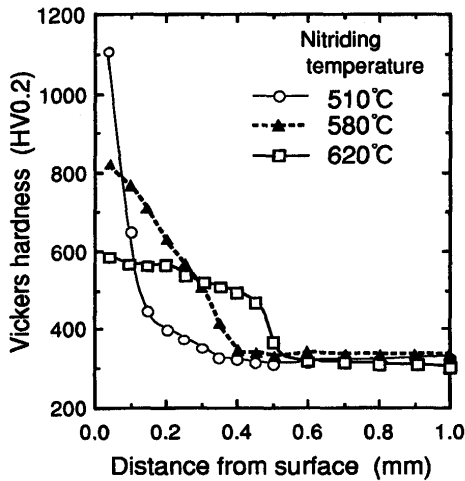


Fig. 2. Hardness profiles of nitrided layer.

行った。また、表面下約 $50\mu\text{m}$ の位置から薄膜試料を採取し、電界放出型分析電子顕微鏡 (FE-TEM) を用いて、像観察、電子線回折測定及びエネルギー分散型X線分光分析による元素分析を行った。

3. 実験結果

3・1 硬化特性に及ぼす処理温度の影響

Fig. 2 に 510°C 、 580°C 及び 620°C の一定温度で20時間の窒化処理を行ったときの窒化層の硬度分布を示す。 510°C の窒化では表面硬度(表面下 0.05mm での硬さ)は 1100HV 以上と非常に硬化しているが硬化層深さ(420HV になる深さ)は小さい。一方、 620°C では硬化層深さは深くなっているが、表面硬度は逆に低下している。また、このときの窒化層の窒素濃度分布をFig. 3 に示す。ただし、ここでは表面に生成する化合物層よりも内部についての窒素濃度分布を示した。窒化温度が高いほど窒素がより内部まで拡散しているが、これは窒素の拡散が速くなるためと考えられ、高温ほど硬化層深さが深くなることに対応している。しかし、表層部での窒素濃度は温度によらずほぼ一定となっている。

また表面硬度、硬化層深さ及び表層部での窒素濃度と窒化温度との関係について、他の温度での結果もあわせてFig. 4 に示す。窒化温度が高くなるにつれ、表面硬度が低下し、硬化層深さが深くなっているが、表層部での窒素濃度はほぼ一定となっていることがわかる。

表層部では窒素濃度が同程度であるにも係わらず硬さに

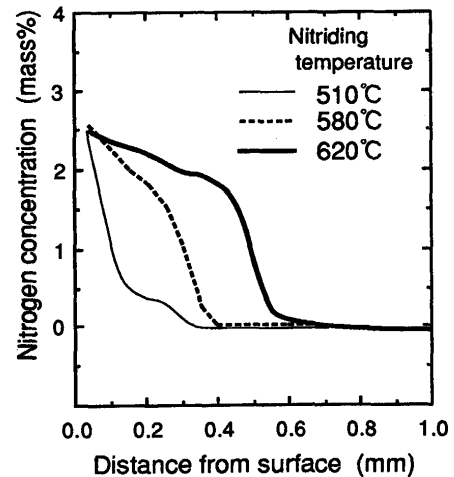


Fig. 3. Nitrogen concentration profiles of nitrided layer.

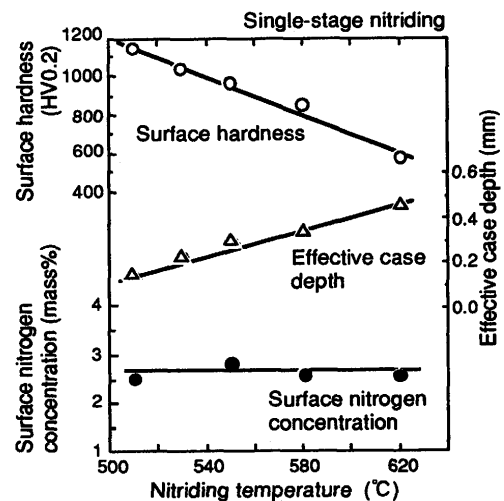


Fig. 4. Effects of nitriding temperature on nitriding properties.

差があることから、窒化温度により窒化層の微細組織に変化が生じていることが予想される。そこで、これらの窒化処理材の表層部から薄膜試料を採取し、透過電子顕微鏡観察を行った。

3・2 窒化層の透過電子顕微鏡観察

Fig. 5 に窒化層の明視野像を示す。 510°C の窒化処理材では供試材中には針状の微細析出物(幅約 2nm 、長さ約 20nm)が高密度に観察されているが、析出物の周囲にはひずみ場によると考えられるコントラストが現れている。また 580°C 及び 620°C の窒化材においても析出物が観察されているが、析出物の大きさは窒化温度が高くなるほど大きくなっている。

Fig. 6 は 620°C 窒化材の析出物から測定した制限視野電子線回折像であるが、これから析出物は面心立方構造を有していることがわかる。また、同じ析出物及び母相から測定したX線スペクトルをFig. 7 に示す。析出物では母相のFeも同時に検出されているが、AlとCrの濃化が認められる。Fig.

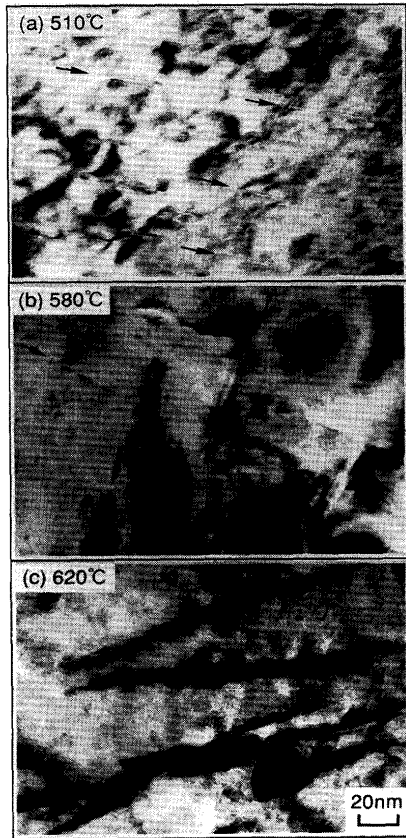


Fig. 5. TEM micrographs of surface layer nitrided at (a) 510°C, (b) 580°C, (c) 620°C.

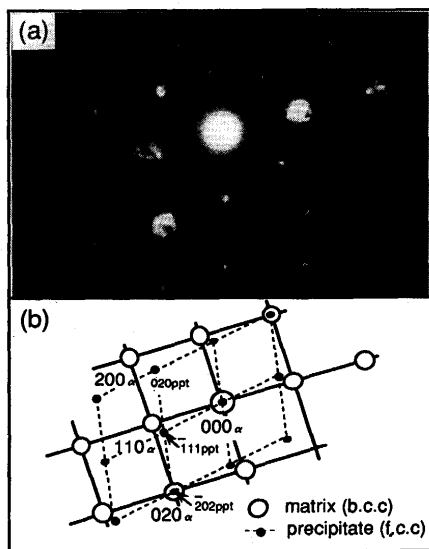


Fig. 6. Electron diffraction pattern of the surface layer nitrided at 620°C.

8は580°C窒化材で観察された析出物を含む領域で測定した制限視野電子回折像である。多重回折による反射もあり複雑な回折図形を示しているが、析出物は620°C窒化材と同様に面心立方構造を有しており、母相に対して二つのバリエーションをもって整合性良く析出している。母相と析出相の間には(001)母相// (110)析出物, [100]母相//[110]析出物の方位

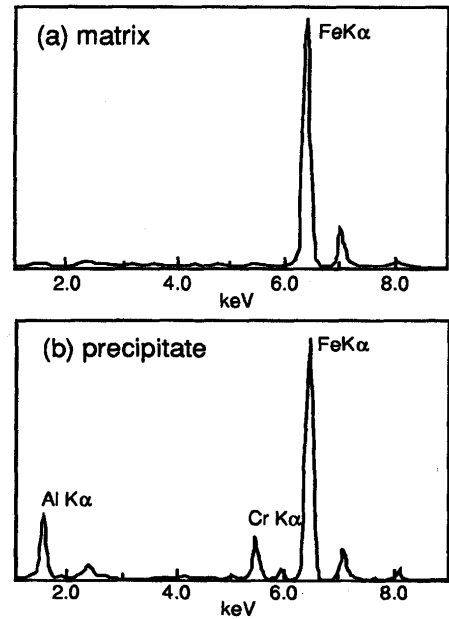


Fig. 7. EDX spectra of (a) matrix and (b) precipitate nitrided at 620°C.

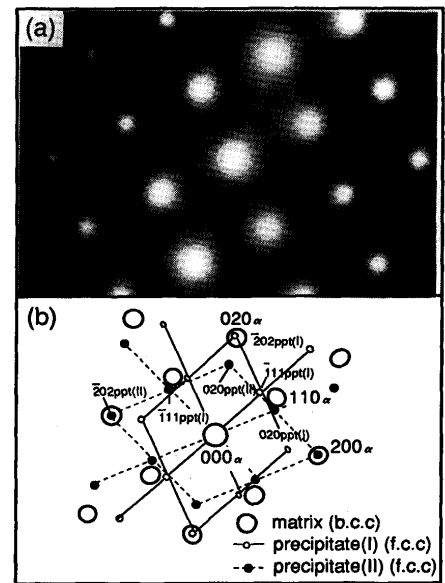


Fig. 8. Electron diffraction pattern of the surface layer nitrided at 580°C.

関係があることがわかる。また窒化温度が高くなると析出物が大きくなると同時に、母相との整合性も低くなっている。

3・3 化合物層の生成に及ぼす窒化温度の影響

Fig. 9は窒化処理後の表層部のマイクロ組織であるが、表面に白色を呈した化合物層が生成していることがわかる。試料表面のX線回折を行った結果をFig.10に示した。510°Cの窒化では化合物層は主に ϵ -Fe₂₋₃Nであるが、窒化温度が高くなるほど γ' -Fe₄Nのピークが高くなり、620°Cの窒化ではほとんどが γ' -Fe₄Nとなっている。

化合物層の厚さと窒化温度の関係をFig.11に示す。窒化温

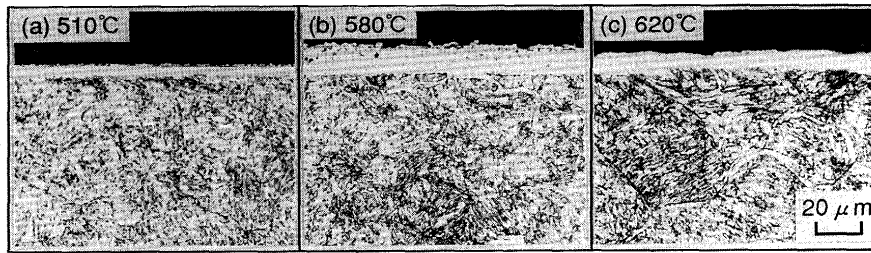


Fig. 9. Optical micrographs of nitrided layer.

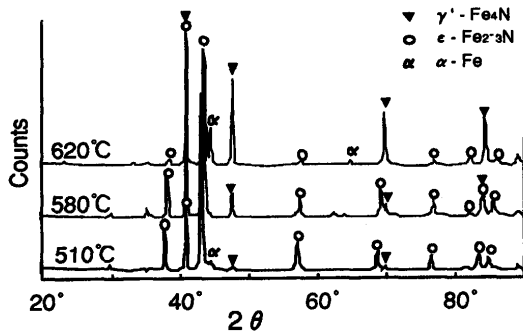


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of compound layer.

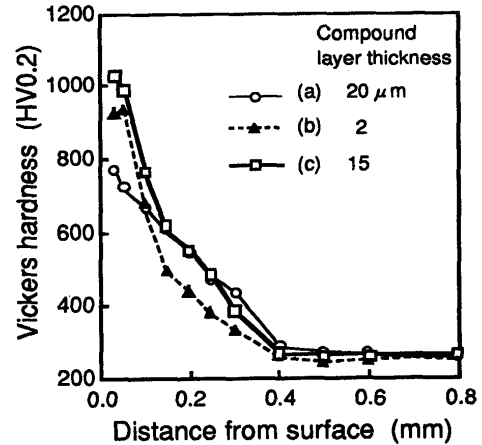


Fig. 12. Hardness profiles of nitrided SACM645 steels (a) Single-stage nitriding, (b) Two-stage nitriding, (c) Nitriding with continuous heating.

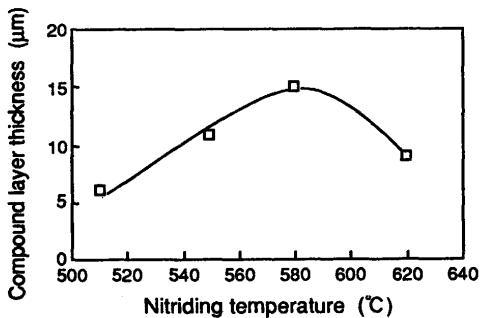


Fig. 11. Effect of nitriding temperature on compound layer thickness.

度が高くなるほど化合物層は厚くなるが、580°C付近で最大を示した後、それ以上の温度では化合物層厚さは減少している。窒化温度が低い場合は、窒素の拡散速度が遅くなるため化合物層の生成速度も遅くなったと考えられる。また窒化温度が高くなると化合物層厚さが低下したことについては、雰囲気ガスの窒素ポテンシャルや化合物層の組成の影響と考えられるが、詳しくは後で考察する。

3・4 窒化特性に及ぼす温度プロファイルの影響

以上のように、一定温度の窒化処理では、表面硬度、硬化層深さがともに大きく、かつ化合物層厚さが小さなものは得られない。そこで、Fig. 1に示した3条件で再度窒化試験を行い、温度プロファイルの影響を調査した。ここで、(a)は580°Cでの一段窒化法、(b)は510°Cで窒化した後、620°Cでさらに窒化する二段窒化法、そして、(c)は510°Cで窒化を開始し620°Cまでを連続的に昇温する方法であり、以後傾斜窒化法と呼ぶことにする。

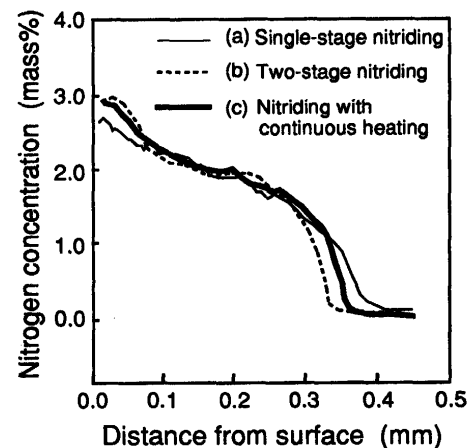


Fig. 13. Nitrogen concentration profiles of nitrided layer.

Fig.12に3種類の温度パターンでの窒化層の硬さ分布を示す。二段窒化法では表面硬度は高いが硬化層深さが不足しており、一段窒化法では硬化層深さは深くなるが表面硬度が不足している。これに対し、傾斜窒化法では表面硬度、硬化層深さともに優れていることが明らかである。また、化合物層厚さをFig.12中に示したが、一段窒化法では厚さ20 μmの化合物層が生成しているのに対し、二段窒化法では化合物層は非常に薄くなっている。これはFig.11より、低温域

及び高温域の両方の温度とも化合物の生成が少ない温度域だったためと考えられる。一方、傾斜窒化法は化合物層厚さが15μmであり一段窒化法に比べ薄くなっている。これは、化合物層が生成しやすい温度域での窒化時間が一段窒化法に比べ短いためと考えられる。

また、窒化層の窒素濃度分布をFig.13に示す。この場合も表面の化合物層よりも内部についての窒素濃度を示した。表層部の窒素濃度は窒化方法によって大きく変化はしていないが、二段窒化法では他に比べ内部への窒素の拡散距離が小さくなっており、そのため十分な硬化層深さが得られなかったと考えられる。一方、傾斜窒化法では連続的に昇温する過程で窒素が十分に内部まで拡散するため、深い硬化層深さが得られたといえる。

4. 考察

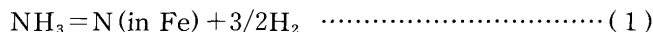
4・1 窒化層における(Al, Cr)N複合窒化物の析出

前章で示したように、SACM645の窒化層には、CrとAlから成る面心立方構造の析出物が観察された。Crの窒化物では面心立方構造のCrNがあり、Fe-Cr合金を高い窒素ポテンシャル下で窒化することで生成する¹³⁾。またAl-N二元系状態図では六方晶のAlNしか存在しないが、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)のデータベースには面心立方構造のAlNがある。これらの窒化物の格子定数は、CrNが4.140Å、AlNが4.120Åであり格子定数が近いことから、(Al, Cr)Nの複合窒化物の形態で存在している可能性が高い。

窒化による硬化機構については、鈴木ら¹⁴⁾はX線回折による格子ひずみの測定から、Al系窒化用鋼であるSACM645鋼ではAlNの析出が生じることを示唆し、Podgurskiら¹⁰⁾はFe-2mass%Al合金の窒化処理において六方晶のAlNの析出を確認している。また、Driver¹²⁾らはFe-Mo合金の窒化処理による硬化は、G-Pゾーンの形成によるとしている。今回の結果では鈴木らまたはPodgurskiらが示したように、微細窒化物の析出物が確認されたが、Al-N二元系では存在しない面心立方構造を有していた。しかし、SACM645鋼はAlと共にCrを含有していることから、安定相である面心立方構造のCrNにAlが固溶することにより、(Al, Cr)Nの複合窒化物が生成したと考えられる。また、Fig.5(a)で示したTEM像はFe-Mo合金の窒化層やAl-Cu合金等で見られるG-Pゾーン¹⁵⁾と形態が類似しており、析出物の周囲に大きな格子歪み(整合歪み)を生じていることが示唆される。しかし、後述するように510°Cで窒化後、620°Cに温度を高めても硬度の低下が起らないことから、窒化層で見られた析出物は中間相として生成するG-Pゾーンではなく、熱的に安定な平衡相であることが推察される。以上から、SACM645鋼の窒化処理による硬化は、大きな整合歪みを伴った微細な(Al, Cr)N複合窒化物の析出によるといえる。

4・2 窒化処理による化合物層の生成

窒化処理による化合物層の生成は、雰囲気ガスの窒素ポテンシャルと密接に関係しているが、雰囲気ガスの窒素ポテンシャルが高いほど鋼表面の窒素濃度が高くなり、生成する化合物はγ'-Fe₄N→ε-Fe₂₋₃Nの順に変化する。山田ら⁹⁾はイオン窒化処理でのN₂-H₂雰囲気と生成する化合物層の種類を調査し、窒素分圧が高いほど、つまり窒素ポテンシャルが高いほどε-Fe₂₋₃N量が多くなるとしている。今回のガス窒化処理での窒化反応は、



で示されるNH₃の分解により進行する。そして、雰囲気ガスの窒素ポテンシャルはP_{NH₃}/P_{H₂}^{3/2}で示される。ここで、P_{NH₃}、P_{H₂}は構成ガスの分圧であり、これらは窒化処理時の残留NH₃量の測定により推定することができる。そこで、残留NH₃量及び窒素ポテンシャル(P_{NH₃}/P_{H₂}^{3/2})と窒化温度の関係をFig.14に示した。窒化温度が高くなるとNH₃の分解反応が進行し残留NH₃量が低下しており、窒素ポテンシャルも低下している。よって窒化温度が高くなると雰囲気ガスの窒素ポテンシャルが低下するため、Fig.10のようにε-Fe₂₋₃Nが減少しγ'-Fe₄Nの割合が多くなったといえる。

また、窒素ポテンシャルが低下し表面の窒素濃度が低下すれば、内部へ向かっての窒素の濃度勾配が低下し、窒素の拡散速度も遅くなると考えられるが、山田ら⁹⁾はイオン窒化により、窒素ポテンシャルが低いほど化合物層が薄くなることを示している。よって、Fig.11において窒化温度が高い場合に化合物層厚さが減少したのは、表層部での窒素濃度勾配の低下により、窒素の拡散速度が低下したためと考えられる。

4・3 傾斜窒化法による窒化特性の向上

Fig.12に示したように、傾斜窒化法では表面硬度と硬化層深さが共に優れている。二段窒化法でも同様に高い表面硬

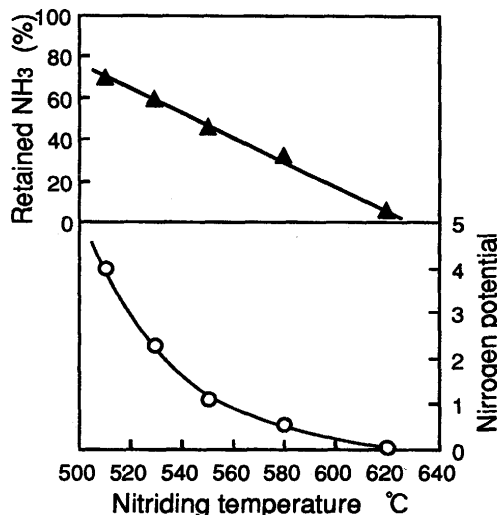


Fig. 14. Effects of nitriding temperature on retained NH₃ and nitrogen potential.

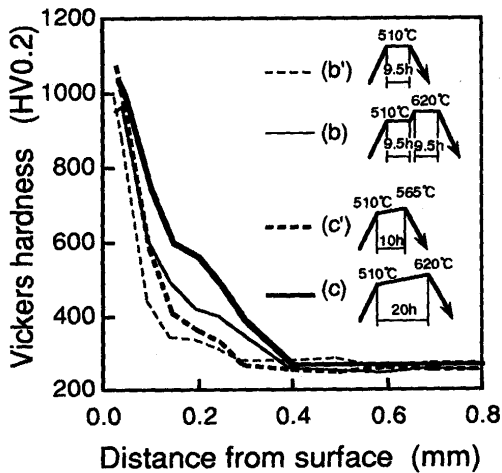


Fig. 15. Effect of intermediate stage of nitriding on hardness profiles.

度が得られているが、Fig. 4 に示したように、これらの窒化処理は共に低温域で窒化を開始しているため表面硬度が高くなったと考えられる。ここで、二段窒化及び傾斜窒化において中間段階で窒化処理を終了したときの硬度分布との比較をFig.15に示す。二段窒化、傾斜窒化共に窒化の初期の段階で高い表面硬度が得られており、その後の昇温で表面硬度は変化していない。鈴木ら¹⁴⁾は520°Cで窒化処理を行ったSACM645鋼を620°Cで再加熱しても表面硬度は変化しないことを示しているが、二段窒化及び傾斜窒化において低温域で析出した(Al, Cr)N複合窒化物は熱的に安定な相であり、その後温度が上昇しても複合窒化物の形態が保たれるため硬度の低下が起こらなかったと考えられる。

このように、傾斜窒化法では表面硬度が1000HV以上でかつ0.3mm程度の硬化層深さが得られるが、二段窒化法では硬化層深さは0.2mm程度しかない。また、一段窒化法で表面硬度1000HV以上を得るには、Fig. 4 より530°C以下での窒化が必要だが、この温度では0.2mm程度の硬化層深さしか得られない。よって表面硬度1000HV以上としたとき、傾斜窒化法は他の窒化方法に比べ約1.5倍の硬化層深さが得られるといえる。

5. 結言

SACM645を用いて窒化特性に及ぼす窒化温度の影響を調査し、優れた窒化特性が得られる窒化方法の検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1)一定温度の窒化処理では、窒化温度が高くなるほど表面硬度が低下し、硬化層深さが大きくなったが、表層部での窒素濃度は窒化温度によらず一定であった。

(2)透過電子顕微鏡観察の結果、SACM645の窒化処理材では面心立方構造の(Al, Cr)N複合窒化物が微細にかつ母相に対して大きな整合歪みを与える形態で析出するために、大きな表面硬度が得られると考えられる。

(3)表面に生成する化合物層は、低温域の窒化では ϵ -Fe₂₋₃Nが主体であり、窒化温度が高くなるにつれて γ '-Fe₄Nが多くなる。また化合物層の厚さは窒化温度が高くなるほど厚くなるが、580°C付近で最大となりそれ以上では厚さは低下した。

(4)低温域で窒化を開始し高温域までを連続的に昇温する傾斜窒化法では、表面硬度が高くかつ深い硬化層深さが得られ、また一般的な一段窒化法に比べ化合物層厚さが小さくなることがわかった。

文 献

- 1) 三輪能久, 柴田伸也, 岡崎 健, 相原賢治, 神原 進: 日本金属学会会報, **31** (1992), 339.
- 2) 磯川憲二, 渡辺敏幸: 熱処理, **15** (1975), 133.
- 3) 阿部吉彦, 岩崎忠雄: 三菱製鋼技報, **15** (1981), 46.
- 4) 村井暢宏, 相原賢治: 日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, **28** (1989), 15.
- 5) 小林一博, 細田賢一, 坪田一一, 有見幸夫, 山岡 孝: 山陽特殊製鋼技報, **1** (1994), 19.
- 6) 佐藤吉彦: 熱処理, **24** (1984), 143.
- 7) 石川邦彦: 熱処理, **24** (1984), 155.
- 8) 山田俊宏, 河野顕臣: 熱処理, **23** (1983), 151.
- 9) 鈴木信一, 星野 薫, 横溝 学, 谷 健二: 熱処理, **34** (1994), 151.
- 10) H.H.Podgurski and H.E.Knechtel: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), 1595.
- 11) 神原 進, 大谷泰夫, 塚本 孝: 日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, **20** (1985), 1.
- 12) J.H.Driver, D.C.Unthank and K.H.Jack: Phil. Mag., **26** (1972), 1227.
- 13) S.Hertzman and M.Jarl: Metall. Trans, A, **18A** (1987), 1745.
- 14) 鈴木信一, 内藤賢一郎: 鉄と鋼, **81** (1995), 655.
- 15) 幸田成康監修: 合金の析出, 丸善, (1972), 99.