

軟窒化処理鋼の微視的組織と深さ方向結晶構造解析

高山 透*・日野谷 重晴*²・和泉 康治*³・鎌田 芳彦*⁴・近藤 正顕*⁵・森 元秀*⁵

Microstructures and Depth Analysis of Crystalline Phases in Soft-Nitrided Steels

Toru TAKAYAMA, Shigeharu HINOTANI, Kouji IZUMI, Yoshihiko KAMADA, Masaaki KONDO and Motohide MORI

Synopsis : The microstructures in several soft-nitrided steels have been examined by using the electron probe microanalysis on cross-section samples and the X-ray diffraction method combined with the polishing technique from sample surface. The volume fraction changes of ϵ -, γ' -, and/or α -Fe phases in the direction of the depth could be estimated from the integral intensities of X-ray diffraction peaks. The compound layers which included the porous layers, were characterized the following cases: (1) In the case of fused bath soft-nitriding, the compound layer was mainly constructed with ϵ -phase. At the upper of it, there was the porous layer which included M_3O_4 and γ' -phase. Then at the inner of it, there was evidently γ' -phase. The ϵ -phase lattice constants were clearly decreased with depth. (2) In the case of gas soft-nitriding, the compound layer was mainly constructed with ϵ -phase. At the upper of it, there was the porous layer which included M_3O_4 . The ϵ -phase lattice constants were decreased with depth, though the changes were slight compared to the case (1). (3) In the case of ion nitriding, the compound layer was mainly γ' -phase. α -Fe phase and ϵ -phase existed at the upper of it, and the volume fraction of ϵ -phase increased with depth. The grain boundaries in the diffusion layers of all samples were nitrides. Therefore it was thought that the grain boundaries in the matrices were preferentially nitrided in the nitriding processes. As the nitriding processes for the samples were discussed by using the analytical results and the Fe-N-C phase diagram near the temperature of 600°C, it was suggested that the above cases of (1) and (2) were treated in the carbon-poor and rich atmospheres respectively.

Key words : carbon steel ; gear ; nitriding ; electron probe microanalyzer ; X-ray diffraction ; depth analysis.

1. 緒言

歯車等の自動車用部品に利用される鋼の表面改質技術として、窒化処理法が注目されるようになってきている¹⁾。窒化処理法としては、(1) NH_3 ガスのみを用いたガス窒化法、(2) KCN 等の塩浴中で処理を行う塩浴軟窒化法、(3) NH_3 ガスと吸熱性ガス (RXガス)²⁾を混合して用いるガス軟窒化法、(4) N_2 と H_2 の混合ガスをプラズマ中に送り込んで処理を行うイオン窒化法 (プラズマ窒化法) 等³⁾が挙げられる。このような方法で製造された窒化処理鋼は、鋼種や窒化条件等にも左右されるが、一般に高い疲労強度^{1,3)}を有し、処理温度も 600°C 近傍であることから熱処理歪も小さく、従来から用いられてきた浸炭焼入れ材に比べて寸法精度が良好である。窒化鋼の化合物層に生成するポーラス層の状態や窒化物

の存在形態が窒化条件によって異なることは既に指摘されている³⁾が、結晶相の深さ方向での量的変化については調査された例が少ない。そこで、従来から試みられている塩浴軟窒化、ガス軟窒化、イオン窒化の各処理条件を選び、生成された窒化物の深さ方向での量的変化に着目した調査およびその方法について検討した。

2. 実験方法

2・1 試料

70t 転炉で溶製後、分塊圧延した供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。この供試鋼を熱間圧延、焼きならし (950°C)、焼戻し (670°C) を行ったのち、Table 2 に示すような、各種条件で軟窒化処理を施した。

平成 7 年 12 月 28 日 受付 平成 8 年 3 月 4 日 受理 (Received on Dec. 28, 1995; Accepted on Mar. 4, 1996)

- * 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)
- * 2 住友金属工業(株)未来技術研究所 (現: 総合技術研究所) (Advanced Technology Research Laboratories, now Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 3 住友金属工業(株)小倉製鉄所 (現: 条鋼部) (Kokura Steel Works, now Bars and Wire Products Sales Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 4 住友金属工業(株)小倉製鉄所 (Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 5 トヨタ自動車(株)第 1 材料技術部 (Material Research and Development Division I, Toyota Motor Corp.)

Table 1. Chemical composition of steel (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Mo	sol.Al	Pb	V
0.25	0.27	0.90	0.97	0.20	0.058	0.11	0.09

Table 2. Conditions of nitriding treatment.

No.	Method	Atmosphere	Treatment pattern
1	fused bath soft-nitriding	MOCN ^{a)}	580°C×4h →water cooling
2	gas soft-nitriding	RX ^{b)} :NH ₃ =6:4	590°C×4h →oil cooling
3	ion nitriding	N ₂ :H ₂ =5:5	570°C×4h →furnace cooling

a)mainly potassium cyanate, b)endothermic gas.

2・2 断面観察および元素分析

軟窒化鋼の断面を鏡面研磨した試料の観察および元素分析には、走査電子顕微鏡(SEM, 日立製S-4100型, 加速電圧10kV)および電子線マイクロアナライザー(EPMA, 島津製EPMA-8705型, 加速電圧15kV)を用いた。

2・3 深さ方向結晶構造解析

深さ方向の結晶構造変化を調べるため、エメリーペーパー(#1000—1200)によって軟窒化層表面から研磨深さを変えながら、2 θ - θ 走査法によるX線回折測定(マックスサイエンス製MXP-18型, Cu対陰極30kV-100mA)を行う方法を採用した。この場合の研磨深さはマイクロゲージによる減少厚さの測定と断面の光学顕微鏡による観察から求めた。

3. 結果と考察

3・1 窒化層の断面形態と元素分布

軟窒化鋼の断面SEM観察例をFig. 1に示す。白色層と呼ばれることもある化合物層は、この図から明らかなようにポーラス層とそれより内部の緻密な層からなる。このポーラス層の厚さは窒化条件によって異なり、塩浴軟窒化試料No. 1で厚く、それにガス軟窒化試料No. 2が続き、イオン窒化試料No. 3では著しく薄くなっていった。

Fig. 1に示した試料断面についてEPMAによって、塩浴軟窒化試料No. 1の特性X線強度の元素マッピングを行った結果をFig. 2に示す。また、試料表面から深さ方向に線分析を行った結果をFig. 3に示す。Fig. 2からポーラス層にOが濃化し^{4,5)}、Nの分布から化合物層と母材の粒界に沿っても窒化物が生成していると考えられる。また、Fig. 3から窒化条件によっていずれの場合も化合物層にCが、その表層近傍のポーラス層にOが濃化しており、特に化合物層でのCの局所的な濃化は塩浴軟窒化試料No. 1とイオン窒化試料No. 3で顕著であった。

なお、化合物層および拡散層の粒界と粒内でのCr, MnおよびPbの偏析をEPMAによって調査したが³⁾、MnSやPbが析出物として存在する場所以外では、これら添加元素の濃化

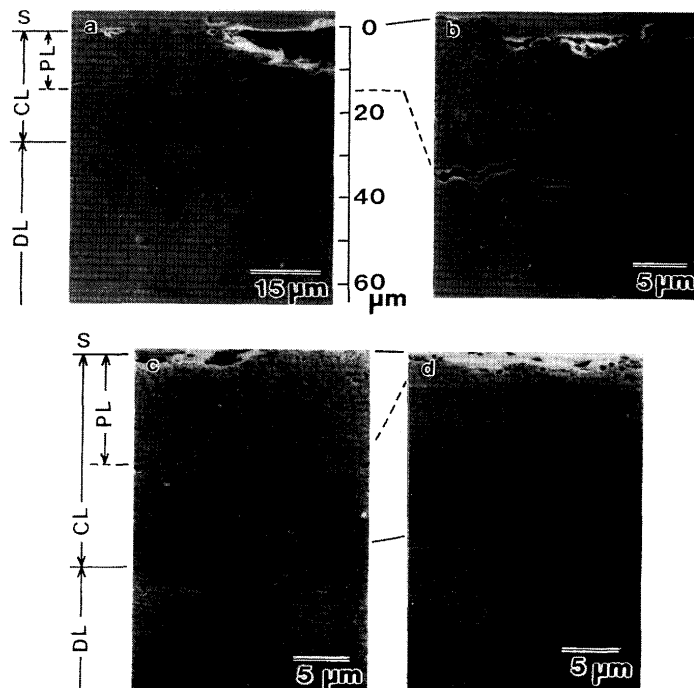


Fig. 1. Scanning electron micrographs of cross-section of nitrided steels. (a) sample No.1, (b) enlargement of a part of (a), (c) sample No.2, (d) sample No.3, S: surface, CL: compound layer, PL: porous layer, DL: diffusion layer.

は認められず、金属成分比率ではほぼ母材と同等であった。

3・2 深さ方向結晶構造変化

3・2・1 表面近傍層のX線回折図形

試料表面に対してX線回折測定を行った結果をFig. 4に示す。Fig. 4 (a)の塩浴軟窒化試料No. 1では表面近傍に六方晶系の窒化物である ϵ 相とスピネル型酸化物M₃O₄ (Magnetite, Fe₃O₄の格子定数に近い)および立方晶系の窒化物である γ' 相が微量に混在し、Fig. 4 (b)のガス軟窒化試料No. 2では主成分が ϵ 相でM₃O₄が微量に混在し、また、Fig. 4 (c)のイオン窒化試料No. 3では主成分が γ' 相で ϵ 相と α -Fe相が混在していることが明らかになった。イオン窒化試料No. 3において表面近傍に α -Fe相が存在することは、X線を試料表面に対して極低角度一定で入射する視斜角入射X線回折法(GIXD)⁶⁾によっても確認できた。

なお、イオン窒化試料No. 3のポーラス層部分にもFig. 3 (c)に見られるようにOが濃化しているが、通常のX線回折およびGIXD測定では酸化物の存在は確認できなかった。これは、ポーラス層が薄く、生成された酸化物が微量であるか、もしくは結晶化していないため、検出できなかったものと考えられる。

3・2・2 深さ方向でのX線回折図形の変化

これらの試料について、エメリーペーパーで研磨深さを変えながらX線回折測定を行った結果をFig. 5に示す。研磨による歪によって回折X線ピークが若干ブロードになるが、

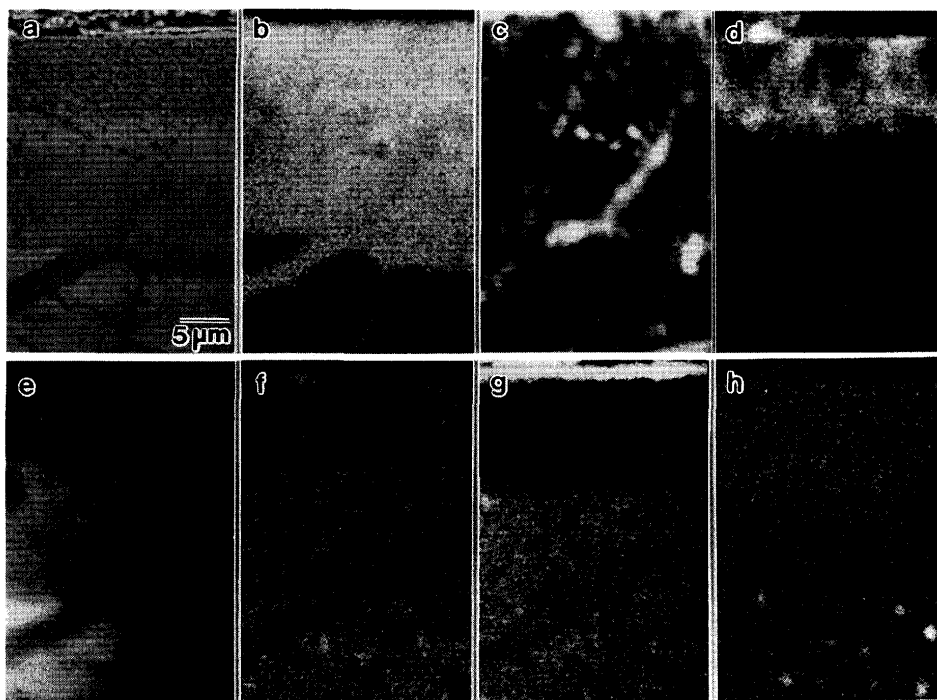


Fig. 2. Elemental mapping of cross-section of nitrided steel No.1 by using electron probe microanalyzer. (a) backscattering electron image, (b) N K α , (c) C K α , (d) O K α , (e) Fe K α , (f) Cr K α , (g) Mn K α , (h) Pb L α .

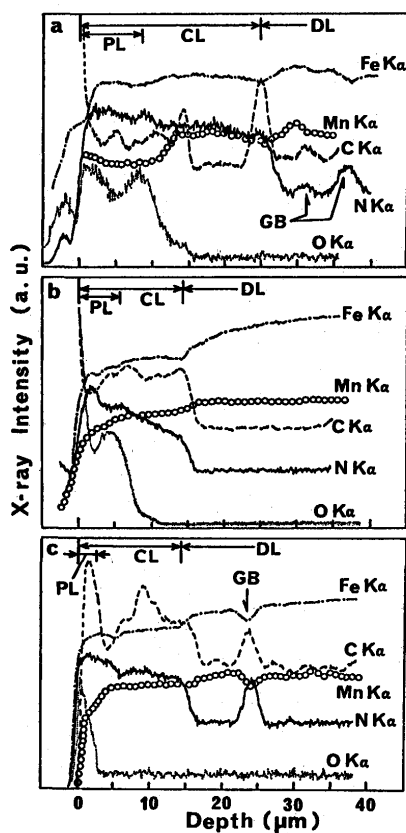


Fig. 3. Elemental line profiles of cross-section of nitrided steels by using electron probe microanalyzer. (a) sample No.1, (b) sample No.2, (c) sample No.3, CL: compound layer, PL: porous layer, DL: diffusion layer, GB: grain boundary of matrix.

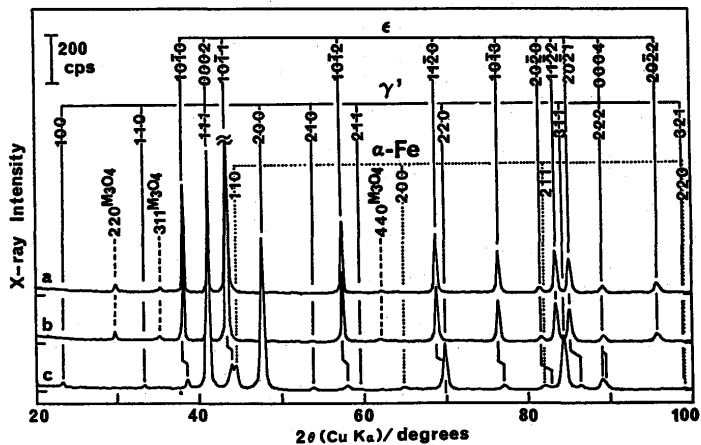


Fig. 4. X-ray diffraction patterns at the sample surfaces. (a) sample No.1, (b) sample No.2, (c) sample No.3.

各試料の深さ方向での結晶構造変化が調査可能であった。すなわち、Fig. 5 (a)の塩浴軟窒化試料No. 1では研磨深さが増すに従って γ' 相が顕著に確認され、研磨深さ29 μm 以上になると母材 α -Fe相が出現している。Fig. 1のSEM像で確認された化合物層厚さ約28 μm とこの測定での α -Fe相の出現深さが若干異なるのは、Fig. 2およびFig. 3 (a)に見られたように、拡散層粒界にも窒化物が存在しているということだけではなく、もともとの試料表面荒さ、および研磨による窒化物の内部への噛み込みが起因していると考えられる。一方、Fig. 5 (b)のガス軟窒化試料No. 2では研磨深

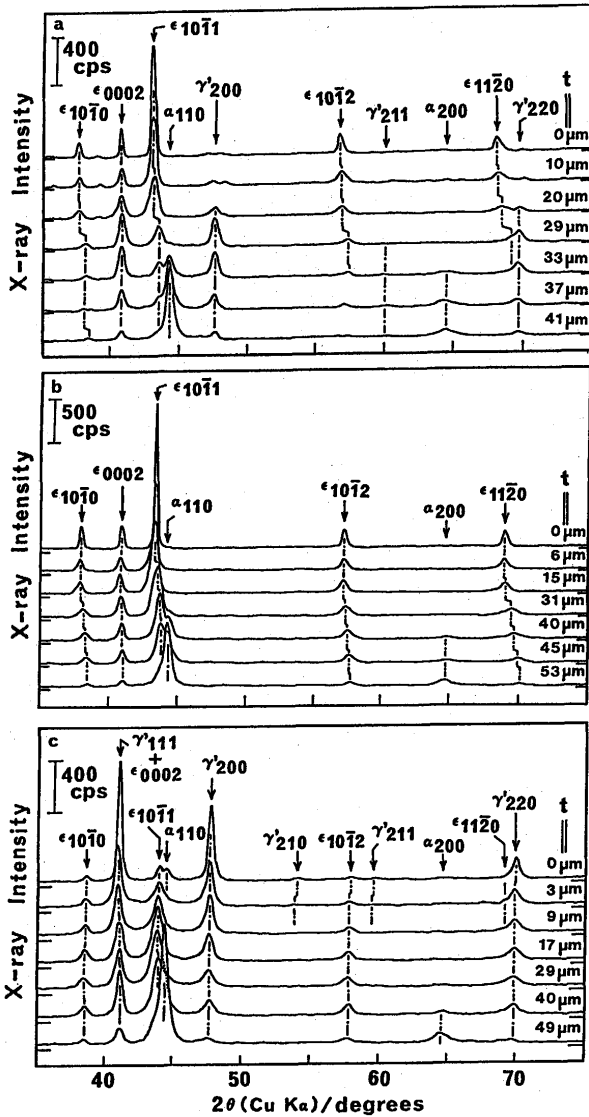


Fig. 5. X-ray diffraction patterns as a function of polishing depth (t). (a) sample No.1, (b) sample No.2, (c) sample No.3.

さが増しても、ほとんどε相だけであった。また、Fig. 5 (c)のイオン窒化試料No. 3では研磨深さが増すと、表面近傍のα-Fe相がまず消失し、ε相の回折X線ピーク強度が増てくることが解る。

存在が確認できたε相、γ'相、α-Fe相の各結晶相の深さ方向での量的変化を明らかにするため、各回折X線ピークの強度を求め、研磨深さtに対してプロットした。しかし、上述したように研磨による回折X線ピークのブロードニングのため、ピーク高さでは各結晶相の量的変化が明確ではなかった。また、単一のピークを用いるよりも複数のピークを用いる方が結晶配向の影響を軽減できる。そこで、ε相は3本、α-Fe相は2本、γ'相は1本の回折X線ピークについて積分強度を求め、研磨深さtに対してプロットした。その結果をFig. 6 (A)に示す。

なお、このX線回折測定ではX線侵入深さの影響で、測定

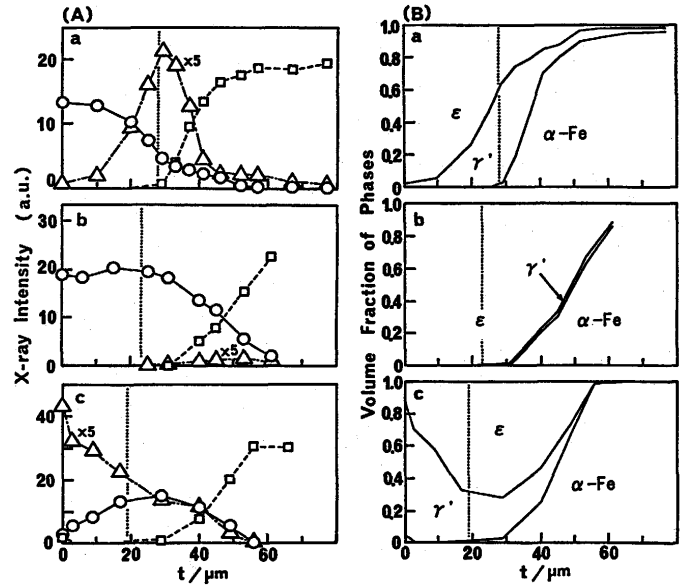


Fig. 6. (A) X-ray diffraction intensities and (B) estimated volume fraction of phases as a function of polishing depth(t). (a) sample No. 1, (b) sample No.2, (c) sample No.3 ○: (1010)+(1011)+(1012) peaks of ε-phase, △: (200) peak of γ'-phase, □: (110)+(200) peaks of α-Fe, dotted line: boundary between compound and diffusion layers.

面から内部十数μm程度までの情報を得ていることになる。

3・2・3 結晶相の深さ方向での量的変化

Fig. 6 (A)の積分強度のデータをもとに結晶相の深さ方向での量的変化を明らかにするため、次のような各結晶相の体積比を求める概算を行った。

(a)表面近傍のM₃O₄は微量であると考え、体積比の計算には含めない。

(b)X線回折測定時の被検面積で、試料間に生じる各積分強度を規格化する。

(c)混合した結晶相iの体積比V_iは回折X線強度I_iと比例しない⁸⁾が、両者が直線関係に近いと仮定し、基準として、ε相はガス窒化試料No. 2のt=0μmのときの積分強度I_e¹を、α-Fe相はイオン窒化試料No. 3のt=66μmのときの積分強度I_a¹を、それぞれの体積比V_iが1である場合とする。

(d)γ'相は単独で検出されていないが、他の相が少量である場合はV_j-I_jが比例関係に近い領域(ほぼ直線関係とみなせる領域)になるので、イオン窒化試料No. 3のt=0μmのときのε相とα-Fe相の各積分強度から上記(c)の関係を用いて比例計算から各々の体積比を求め、残りがγ'相の体積比とし、その積分強度からγ'相の体積比が1となる強度I_{γ'}¹を、同様に比例計算によって求める。

(e)各積分強度データI_iに対して、比例体積比V_i'=I_i/I_i¹として求める。

(f)上記(e)で求めたV_i'の和は上記(c)の仮定の影響で必ずしも1とならず、±0.06程度の誤差が生じたため、概算体積

比は $V_i = V_i' / \sum V_i'$ として求める。

このようにして求めた各結晶相の概算体積比を研磨深さ t に対して Fig. 6 (B) に示す。 ϵ 相が化合物層と拡散層の界面近傍に比較的多いガス軟窒化試料 No. 2 やイオン窒化試料 No. 3 の場合は、研磨による噛み込みの影響のためか、拡散層内部でもかなりの ϵ 相が認められる。しかし、この結果は相の混在状況を反映しているのは間違いなく、深さ方向での相の量的変化の挙動を示すことができた。

3.2.4 深さ方向での結晶相の格子定数変化

Fig. 5 の X 線回折図形を見ると、塩浴軟窒化試料 No. 1 とガス軟窒化試料 No. 2 において ϵ 相の回折 X 線ピークが研磨に伴って特に大きくシフトしている。通常 ϵ 相の N および C の固溶濃度範囲は広いことが知られており (一般に ϵ 相中の N と C の溶解度の和は 8 から 11 mass%)⁹⁾、これが深さ方向での回折 X 線ピークシフトの原因と考えられる。回折 X 線ピーク位置から ϵ 相および γ' 相の格子定数を概算し、研磨深さ t に対してプロットした結果を Fig. 7 に示す。この図より、 γ' 相についてはほとんど格子定数に変化は見られないが、 ϵ 相については塩浴軟窒化試料 No. 1 およびガス軟窒化試料 No. 2 において研磨深さに伴って格子定数が小さく (N, C 濃度が低く) なることが明らかになった。特に塩浴軟窒化試料 No. 1 での ϵ 相の深さ方向での格子定数減少が顕著である。

Jack のデータ¹⁰⁾ をもとに ϵ 相への N (C を含まない) の固溶による格子定数変化を概算すると、塩浴軟窒化試料 No. 1 で

は表面近傍で Fe_2N 、ガス軟窒化試料 No. 2 では表面近傍で $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ となり、試料 No. 1 と No. 2 の双方の拡散層近傍およびイオン窒化試料 No. 3 の場合は Fe_3N 程度になっていた。

3.3 窒化物の生成過程

以上の結果から、各窒化試料の深さ方向の形態が明らかになったので、生成された窒化物の存在状態から処理雰囲気や予測した窒化反応を考えることで、逆に生成過程の考察を試みる。

600°C 以下の Fe-N-C 系平衡状態図⁹⁾ によると、先にも述べたように γ' 相の C 固溶限が低いため、C 濃度の高い条件下では γ' 相はほとんど生成されない。したがって、塩浴軟窒化試料 No. 1 では化合物層内部に顕著に γ' 相が存在したことから比較的 C 濃度が低く N 濃度の高い雰囲気中で反応が進んだと考えられる。一方、ガス軟窒化試料 No. 2 の処理条件下においては、 γ' 相がほとんど認められなかったことから RX ガスの使用により C 濃度の比較的高い雰囲気中で反応が進んだものと考えられる。

しかし、イオン窒化試料 No. 3 についてはこれらの処理雰囲気下での N および C 濃度で整理できない。一般にイオン窒化反応は、イオンスパッタリングによって気相に放出された Fe 原子が気相中で解離した N 原子と反応して FeN や Fe_2N を生成し、それが表層に吸着することによって生じると言われる¹¹⁾。今回実験に用いたイオン窒化試料 No. 3 においても、試料表面で一度生成された窒化物がイオンスパッタリングによって解離したことによって生じたと考えられる α -Fe 相、その内部に化合状態の異なる γ' 相と ϵ 相が混在していた。処理雰囲気から C が鋼中に入らないイオン窒化処理において、化合物層中および拡散層の母材粒界に C の濃化した ϵ 相の存在が認められるが、これは母材 C (0.25 mass%) の濃化によるものと思われる。

さらに、Fig. 2 や Fig. 3 に見られたように、いずれの試料においても拡散層の粒界部分に窒化物が生成しており、粒内よりも粒界での N および C の優先的な拡散が生じる窒化過程を示唆する。

4. 結言

塩浴軟窒化、ガス軟窒化、イオン窒化の各処理法によって生成された軟窒化鋼について試料表面からの深さ方向での元素分布および結晶構造の変化を比較し、次のことが明らかになった。

(1) エメリーペーパーにより軟窒化鋼表面から研磨深さを変えながら X 線回折測定を行う方法によって、深さ方向での結晶構造解析ができ、結晶相の量的変化は回折 X 線ピークの積分強度から概算することが可能であった。

(2) 軟窒化条件によって化合物層の組織は次のように変化した。①塩浴軟窒化試料では主成分が ϵ 相で、表層近傍のポーラス層に酸化物 M_3O_4 と γ' 相が微量に混在し、内部に γ'

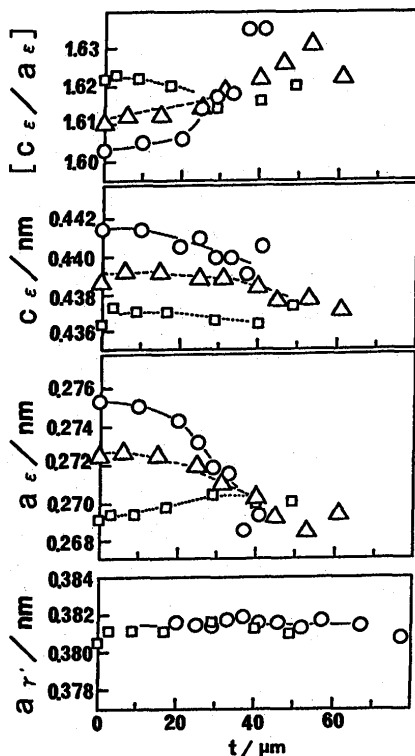


Fig. 7. Lattice constants of ϵ - and γ' -phases as a function of polishing depth (t). ○: sample No.1, △: sample No.2, □: sample No.3.

相が顕著に混在する。②ガス軟窒化試料では主成分が ϵ 相で、表層近傍のポーラス層に酸化物 M_3O_4 が混在し、 γ' 相がほとんど存在しない。③イオン窒化試料では主成分が γ' 相で、表面近傍に ϵ 相と α -Fe相が混在し、内部ほど ϵ 相の存在比率が高い。

(3) ϵ 相の格子定数は深さ方向で塩浴軟窒化試料とガス軟窒化試料の場合に大きく減少し、イオン窒化試料ではほとんど変化しなかった。

(4) 600°C以下のFe-N-C系平衡状態図と生成された窒化物の比較より、塩浴軟窒化試料の場合はC濃度の低い雰囲気、ガス軟窒化試料ではC濃度の高い雰囲気、で生成されたものと考えられた。また、拡散層での母材粒界に生成された窒化物の存在形態は、粒界の優先的な窒化過程を示唆す

るものであった。

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) 内藤武志: 浸炭焼入れの実際, 日刊工業新聞社編, (1979), 5.
- 3) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, **66** (1980), 1423.
- 4) 宮田 武, 伏見慎二: 熱処理, **16** (1976), 140.
- 5) 塩谷 恩: 熱処理, **19** (1979), 225.
- 6) 高山 透, 日野谷重晴: 日本金属学会会報, **31** (1992), 687.
- 7) 高山 透, 松本義朗: 分析化学, **38** (1989), 500.
- 8) カリテイ, 松山源太郎訳: 新版X線回折要論, アグネ, 東京, (1982), 400.
- 9) F.K.Naumann and G.Lanscheid: Arch. Eisenhüttenw., **36** (1968), 677.
- 10) K.H.Jack: Acta Cryst., **5** (1952), 404.
- 11) B.Edenhoffer: Härterei-Techn. Mitt., **29** (1974), 105.