

Ti 添加鋼の短時間窒化挙動と強化機構

楠見 和久*・瀬沼 武秀*・末広 正芳*・杉山 昌章*²・松尾 征夫*

Nitriding Behavior and Strengthening Mechanism of Ti Added Steels in a Rapid Nitriding Process

Kazuhiisa KUSUMI, Takehide SENUMA, Masayoshi SUEHIRO, Masaaki SUGIYAMA and Masao MATSUI

Synopsis : The nitriding process is one of the common methods for surface hardening, and consists of heat treatment in a furnace for many hours. The nitriding behavior and strengthening mechanism of Ti added steels in the nitriding process, which is applicable to a high temperature and rapid process such as the continuous annealing of steel strip, were investigated. Cold rolled Ti added steel sheets were annealed for recrystallization and nitriding in electric furnaces. Then the hardness distributions in the cross section were measured.

The sheets were hardened only near the surface. The maximum hardness depended on the Ti content, and the thickness of hardened layer depended on the nitriding time and the flow rate of NH_3 . The optimum temperature was 750°C in this experiment. Observation by means of electron microscopy showed contrasts due to fine particles with a size of 1 to 2 nm which were considered to be Ti nitrides or Ti-N clusters. These contrasts were observed only near the surface. This suggests that the hardening is caused by the small particles.

The diffusion model of N that considered the precipitation of TiN was used for the simulation of the nitriding behavior. The result showed that N entering into steel immediately precipitates as TiN, then supersaturated N diffuses to the inside. The simulation result agrees with the experiment. The estimation of the amount of strengthening was carried out. It indicated that the strengthening mechanism is mainly the precipitation hardening of TiN that could be Ti nitrides or Ti-N clusters.

Key words: heat treatment; nitriding; Ti added steel; diffusion; precipitation; hardness distribution; strengthening mechanism; precipitation hardening; modeling; hardenability.

1. 緒言

鋼の表面硬化に用いられる熱処理としては、窒化、浸炭、浸硫などが代表的である。そのなかでも窒化は 550°C 程度の比較的低温で行うことができ、しかも熱歪みなどの形状劣化が少ないという特徴があるために広く適用されている。窒化処理では表面に鉄窒化物や Cr, Al, Ti, Si などを含む微細窒化物を生成させて表面を硬化し、鋼の耐摩耗性、耐焼付性、耐食性や疲労強度を向上させる¹⁾。窒化法は塩浴軟窒化法、ガス軟窒化法やイオン窒化法などがあり、熱処理炉にて長時間行われるのが一般的である。また、通常行われる窒化処理は成品に施されるのが一般的で鋼帯の状態で行われることは皆無である。

著者らは最近の自動車用鋼板の高強度化の要請より自動車用外板の高機能化を検討し、鋼帯を連続焼鈍ラインで短時間窒化処理することにより表層を硬化させ、降伏強度を大きく高めることなく耐デント性を向上させる技術を検討した。デントとは人力や飛び石などで自動車の外板パネルに生じるくぼみであり²⁾、通常耐デント性を向上させるためには降伏強度の向上がはかれる。しかし、降伏強度の上昇にともない成形性は劣化し、特に面歪みなどの不具合が顕在化する。自動車外板のような大パネル底での変形は

曲げというよりは引張り変形であり、発生する不具合に対しては鋼板全体の強度が強く影響すると考えられる。そこで、窒化処理により表層のみを強化して曲げ剛性を増加させることより、鋼板全体の強度上昇を抑えて耐デント性を向上させることを考えた。

連続焼鈍中の高温・短時間の表層改質処理としてはBH性ならびに2次加工性の向上をねらった浸炭処理の挙動について報告されているものの³⁾、窒化挙動についての報告は皆無である。また、高温・短時間窒化による表層硬化機構についても報告がみられない。そこで、本報では高温・短時間窒化処理における表層の硬度変化より窒化挙動を検討し、その強化機構についても考察したので報告する。

2. 実験方法

本研究では、窒化方法としてはガス窒化を用い、表面近傍の強度上昇に対するTiの影響を検討するために、Table 1に示すTi添加量を変化させた高純度のTi添加極低炭素鋼を供試鋼として用いた。熱延後に残存して窒化時に有効に働く固溶Ti量 (Ti^*) は、炭窒化物、硫化物として析出したTi量を全Ti量から引いたものと考えられ、ここでは $\text{Ti}^* = 48 (\text{N}/14 + \text{S}/32 + \text{C}/12)$ と定義した。

平成12年6月1日受付 平成12年7月27日受理 (Received on June 1, 2000; Accepted on July 27, 2000)

* 新日本製鐵 (株) 八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-0001)

* 2 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

Table. 1 Chemical composition of steels.

| steel | (mass%) | | | | | | | |
|-------|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | C | Mn | P | S | Al | N | Ti | Ti* |
| A | 0.001 | 0.25 | 0.014 | 0.011 | 0.049 | 0.002 | 0.016 | -0.010 |
| B | 0.001 | 0.23 | 0.006 | 0.005 | 0.034 | 0.003 | 0.025 | 0.005 |
| C | 0.001 | 0.13 | 0.006 | 0.006 | 0.025 | 0.003 | 0.046 | 0.024 |

Ti* = 48(N/14+S/32+C/12)

インゴットを40 mm厚に粗圧延した後、40 mm厚、160 mm幅、200 mm長さ加工した材料を1150°Cで1時間加熱後、40→24→15→9→7→5→4 mmの圧延スケジュールで熱間圧延を行い、仕上げ温度を900°C、捲取温度を650°Cとして4 mm厚の熱延板を作成した。冷延は圧下率82.5%で行い、0.7 mm厚の冷延板を作成した。

再結晶焼鈍と窒化は、2つの隣接した雰囲気制御が可能な電気炉にて行った。再結晶焼鈍は不活性雰囲気(25%N₂+75%H₂, 流速1.25 m/min)中で800°Cで60 s行い、その後、試料を速やかに移動して窒化を行った。窒化雰囲気は前述の不活性雰囲気にNH₃を混合したものをを用いた。Ti添加量の影響については、鋼A, B, Cを用いてTi添加量を0.016, 0.025, 0.046 mass%と変化させ、NH₃の流速を0.05 m/min (NH₃濃度: 3.8%)として温度750°Cにて20, 40 sで行った。NH₃流速(NH₃濃度)の影響については、窒化時間は40 sとし、鋼Cを用いて流速を0.025~0.5 m/min (NH₃濃度: 2.0~28.6%)と変えた実験を行った。窒化温度の影響については、鋼Cを用いてNH₃の流速を0.05 m/minとして温度610, 650, 700, 750, 800, 850°Cにて40 sで行った。再結晶焼鈍と窒化の温度パターンの模式図をFig. 1に示す。

鋼中の窒化量の測定は不活性ガス搬送融解熱伝導法にて行った。表面近傍の断面硬度分布はマイクロビッカースにより測定した。析出物観察は、鋼Cを用いて電子顕微鏡による抽出レプリカと薄膜により行った。また、光学顕微鏡により組織観察を行った。

3. 実験結果

3.1 表層硬度に及ぼすTi添加量, 窒化時間, 窒化雰囲気の影響

鋼A, B, Cを用いて、Ti添加量の影響と窒化時間の影響を検討した。すべての試料において金属組織はポリゴナルフェライトとなり粒径は粒度番号で8~8.5となった。Fig. 2, 3にそれぞれ窒化時間20 s, 40 sにおける表面近傍の断面硬度上昇量 ΔHV の分布を示す。鋼Aでは硬化量は少なく窒化時間に対する影響も小さかった。これに対して、鋼B, Cは鋼Aと比較して硬化量が大きく表面近傍のみが硬化する断面硬度分布を示した。ここで最高硬度は鋼C, B, Aの順となり、Ti量が多いほど最高硬度が高くなった。また、Fig. 2と3の比較より窒化時間が長くなると表面近傍の硬化層の幅が増加するものの最高硬度の変化は小さい。

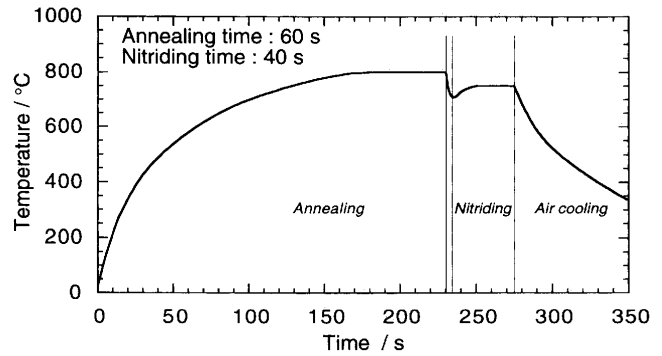


Fig. 1. Example of heat pattern in annealing and nitriding process.

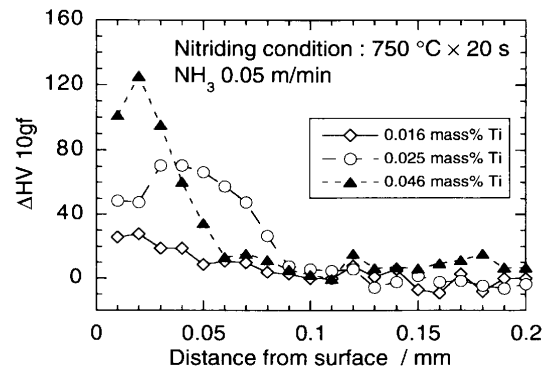


Fig. 2. Influence of Ti content on hardness distributions in the cross section of sample. (Nitriding condition: 750°C x 20 s, NH₃ 0.05 m/min)

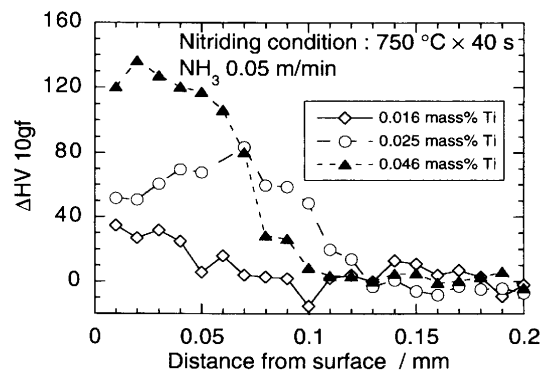


Fig. 3. Influence of Ti content on hardness distributions in the cross section of sample. (Nitriding condition: 750°C x 40 s, NH₃ 0.05 m/min)

鋼Cを用いてNH₃流速の影響を検討した結果をFig. 4に示す。実線はNの拡散最大到達地点で硬度が急激に低下する直前の硬度、点線は表面からその地点までの距離を示す。硬度はNH₃流量の影響をあまり受けず硬化層幅だけがNH₃流量の増加とともに広がった。

以上より、短時間窒化処理では表面近傍の最高硬度は主にTi量が支配し、硬化層の幅は窒化時間やNH₃流量という窒化量を支配する要因の影響を大きく受けることが明らかとなった。

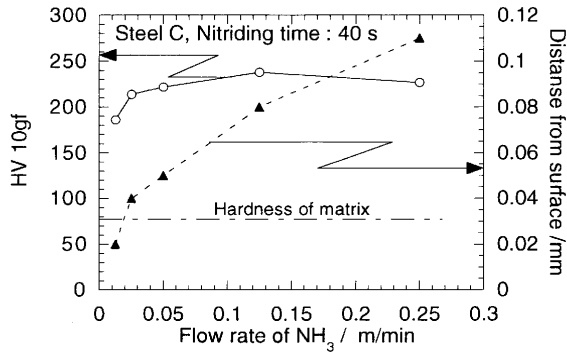


Fig. 4. Influence of flow rate of NH₃ on hardening behavior (maximum hardness and thickness of hardened layer).

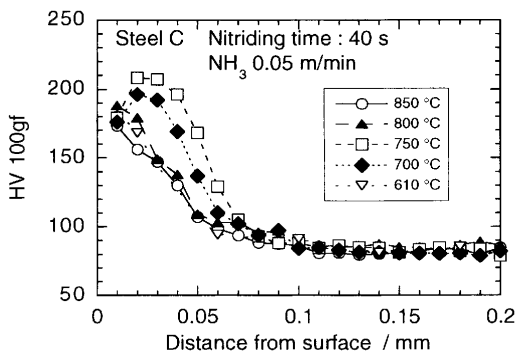


Fig. 5. Influence of temperature in the nitriding process on hardness distributions. (Nitriding condition: time 40 s, NH₃ 0.05 m/min)

3.2 表層硬度に及ぼす窒化温度の影響

鋼Cを用いて表層硬度に及ぼす窒化温度の影響を検討した。窒化温度を変化させたときの表面近傍の断面硬度分布をFig. 5に示す。窒化温度が低温から高温になるに従って硬化層幅は増加して750°Cで最大となるが、それ以上高温になると硬化層幅は減少し窒化温度が610°Cと850°Cでは同程度の硬度分布を示す。この結果より、窒化を促進する窒化温度には最適値が存在しており本実験の場合は750°Cであることがわかった。

3.3 析出物の観察

強化機構検討のために鋼Cを用いて窒化により生成する析出物観察を行った。観察した試料の窒化条件は、NH₃の流速を0.05 m/min、温度750°Cにて40sであった。

Fig. 6に表層と中心層のレプリカ観察の結果を示す。表層、中心層とも0.03~0.2 μm程度の粗大なTiSが観察された。

Fig. 7に中心層の薄膜観察の結果を示す。中心層ではレプリカ観察でみられたような粗大な析出物と粗大な析出物にピン止めされた転位が観察された。一方、表層の薄膜観察ではnmオーダーの微細な析出物と思われるコントラストが観察された。観察角度を変えるとこのコントラストの径が変化することより、このコントラストは析出物まわりの応力場である可能性が高いことがわかる。観察された微

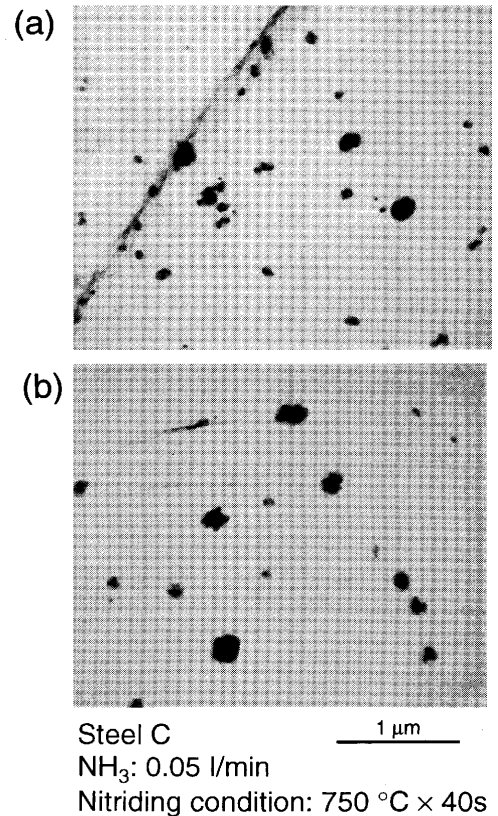


Fig. 6. Transmission electron micrographs of precipitates observed by the replica method. (a) The surface hardened layer and (b) the central layer.

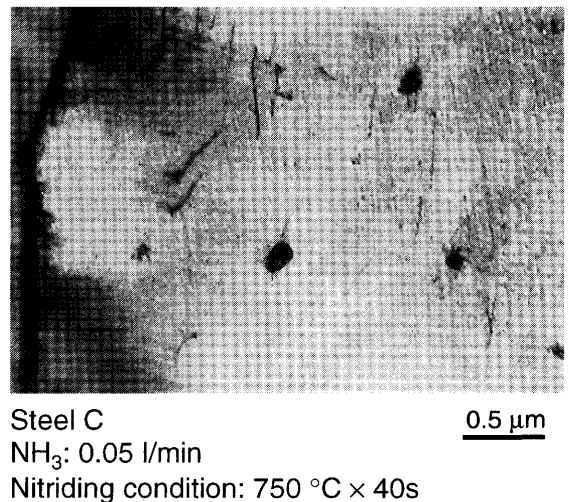
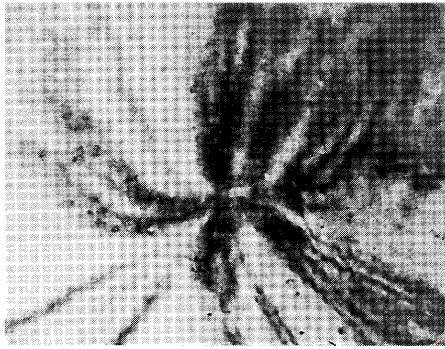


Fig. 7. Transmission electron micrograph of precipitates observed in the central layer.

細コントラストをより詳細に検討するために電界放射型電子銃を備えた透過型電子顕微鏡による観察を行った。Fig. 8にその観察結果を示す。これより微細コントラストは確かに表面硬化層で観察され、そのサイズは1~2 nmであり、EDXの定性分析も不可能な大きさであった。

これらの微細コントラストは窒化による表面硬化層のみ観察されることより、Ti窒化物もしくはTiとNを含む微細なクラスターである可能性がある。また、この微細析出



Steel C
NH₃: 0.05 l/min
Nitriding condition: 750 °C × 40s

100 nm

Fig. 8. Transmission electron micrograph of micro contrasts observed in the surface hardened layer.

物あるいはクラスターが形成されたことにより表層が硬化したと考えられる。

4. 考察

4.1 Ti添加鋼の窒化における窒素の拡散、TiNの析出挙動

実験結果よりTi添加鋼を窒化すると表面近傍のみ硬化することがわかった。また、この表層硬化は微細TiNの析出による可能性が高い。そこで計算により、Nの表面から内部への拡散を考慮したTiNの析出挙動を検討した。計算に用いたモデルは下記の前提条件のもとで構成した。

- (1) 窒化により侵入した窒素はTiNを形成しながら内部に拡散する。
- (2) 窒化物の形成はTiNに限定し、AINの析出は無視する。
- (3) 窒化時にNと結合するTiはTi*を用いる。
- (4) TiNの核生成は古典核生成理論に基づく。
- (5) 核生成、成長とも界面で局所平衡が成り立つと考える。
- (6) TiNの析出はTiの拡散が律速するとし、Nの析出物近傍での分布は活量一定の条件で近似する。
- (7) Nの濃度C_Nはまず、板厚方向をΔxの間隔でn等分し、差分法で濃度分布を計算する。次にそれぞれのΔxに注目し、前記の計算で得られた濃度のC_NをΔxの平均濃度とし、TiNの析出を計算する、そして、C_NからN as TiNを差し引いて、固溶Nの分布を求める。

(8) 各領域での析出を考える場合、析出物へのTiの流れ込みの計算に必要な析出物界面でのTiの濃度勾配は、直接析出物の周りの濃度分布を算出して求めるのではなく、Zenerの定常解^{4,5)}、

$$\left. \frac{\partial C_{Ti}}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{C_{Ti}^{\infty} - {}^b C_{Ti}}{R} \dots\dots\dots (1)$$

を用いた。ここでRは析出物の半径、rは析出物の中心からの距離、^bC_{Ti}は析出物/母相界面での母相側のTi濃度である。その際、無限遠方でのTi濃度を示すC_{Ti}[∞]にはΔxの平均C_{Ti}を用いる。この手法を用いることにより、核生成が随時おこってもミクロ的な濃度分布を考えずに近似的析出量の計算を可能としている。

窒素の拡散は以下に示す拡散方程式を解くことにより求める。

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、D_Nはα鉄中の窒素の拡散係数、C_Nは窒素濃度である。初期状態としては表面でC_N=C_{N0}、内部では0とする。ここでC_{N0}は表面での窒素ポテンシャルから決まる濃度を意味する。一方、境界条件は表面でC_N=C_{N0}、板厚中心部でdC_N/dx=0とする。

次にTiNの核生成を考える。核生成は古典的核生成理論に基づくとし、下式により核生成頻度を求める。潜伏期の取り扱いには赤松らの近似法⁶⁾を適用した。

$$\begin{aligned} I &= (\rho/a^3) D_{Ti} {}^b x_{Ti} \exp(-\Delta G^*/R_g T) (h_g/h_1) \\ \Delta G^* &= 16\pi\sigma^3 / \{3(\Delta G/V_{TiN})^2\} \\ \Delta G &= 0.5R_g T \log[({}^a x_{Ti} {}^a x_N) / ({}^b x_{Ti} {}^b x_N)] \\ h_g &= \sqrt{2D_{Ti} t} \\ h_1 &= r^* [(V_\alpha/V_{TiN})(1/x_{Ti})]^{1/3} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで、ρは転位密度でρ=1.0×10¹² m⁻²、aは母相の格子定数、σは母相とTiN間の界面エネルギー、V_{TiN}はTiNのモル体積、V_αはα鉄のモル体積、R_gはガス定数(J/mol/K)、D_{Ti}はα鉄中のTiの拡散係数、^ax_{Ti}、^ax_NはΔx内のTiおよびNの平均モル濃度、^bx_{Ti}、^bx_NはTiNと母相の界面での母相側のモル濃度を意味する。界面エネルギーはσ=0.01~0.3 J/molについて検討した。これは析出物の大きさにより母相との整合性が変わって界面エネルギーが変化すると考えたためである⁷⁾。

一方、成長は析出物に流れ込んでくるTiの量と析出物の成長との間のmass balanceにより下式で求める。

$$\frac{dR}{dt} [{}^{TiN} y_{Ti} (V_\alpha/V_{TiN}) - {}^b x_{Ti}] = -D_{Ti} ({}^a x_{Ti} - {}^b x_{Ti}) / R \dots\dots\dots (4)$$

ここで、^{TiN}y_{Ti}はTiN中のTiが位置すべき格子位置でのTiの原子分率であり1である。以上の計算で用いた^bx_{Ti}、^bx_NはNの拡散がTiの拡散に比べて著しく速いことを考慮しN析出物近傍での濃度分布はN活量が場所によらず一定とい

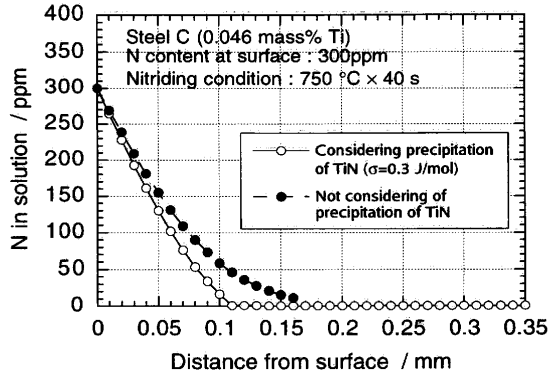


Fig. 9. Calculation result showing distributions of solute N.

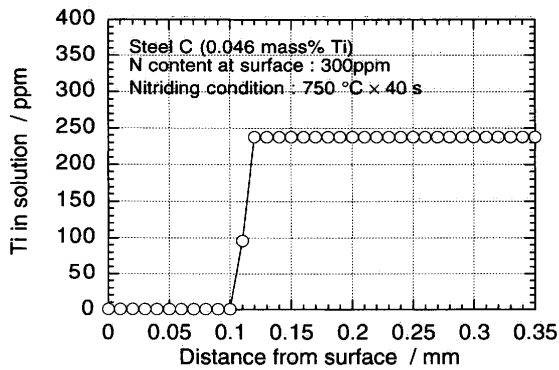


Fig. 10. Calculation result showing distribution of solute Ti.

う条件より、Fe-Ti-Nの3元系等温状態図で a_{Ti} , a_{N} を通るNの等活量線が溶解度積曲線と交差するTi, Nの成分として求めることが出来る⁸⁾。

計算方法を以下に示す。まず、式(2)を差分法で時間間隔 Δt ($\Delta t < 0.5\Delta x^2/D_N$) で解く。析出の計算では時間 Δt 間に新たに核生成した析出物と既存の析出物の成長により消費されたN, Ti量を求め、析出前に存在したTi, Nから差し引き、析出後の固溶N分布を計算した。ここで、計算に用いた α 鉄中のTi, Nの拡散係数 D_{Ti} , D_N ⁹⁾, TiNの溶解度積¹⁰⁾, Nの活量 a_N ¹¹⁾ をそれぞれ以下に示す。

$$D_{Ti} = 6.8 \times 10^{-3} \exp(-26100/R_g T) \quad [m^2/s] \dots \dots \dots (5)$$

$$D_N = 1.13 \times 10^{-6} \exp[-83(1-14.03/T)/R_g T] \quad [m^2/s] \dots \dots \dots (6)$$

$$\log[Ti^*][N] = -16750/T + 5.89 \dots \dots \dots (7)$$

$$a_N = x_N \exp(x_{Ti} W_{TiN}/R_g T) \dots \dots \dots (8)$$

$$W_{TiN} = 483.86 - 1.13 \times 10^{-6}/T \dots \dots \dots (8)$$

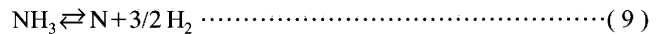
以上を用いて、鋼Cの化学成分にて窒化温度を750°C、窒化時間40sの条件にて計算した。表面の窒素濃度は鋼板全体の窒化量から300ppmと推定して用いた。Fig. 9に固溶Nの板厚方向分布を示す。比較としてTiNの析出を考慮しない計算結果も併せて示す。また、Fig.10に固溶Tiの板厚方向分布を示す。これらは $\sigma = 0.3 J/mol$ の結果であるが、

σ を0.01~0.3 J/molと変化させてもTiNの直径には影響があるものの固溶N, Ti分布にほとんど変化はなかった。ここでTiNの直径は $\sigma = 0.01 \sim 0.3$ のときに0.8~1.3 nmとなり観察結果に矛盾しない大きさとなった。これらの結果から表面近傍にTiNが析出し、この析出よりNの内部への拡散が抑制されていることがわかる。固溶Ti濃度はNが拡散した場所ではほぼ0となりTiNの析出が飽和しているが、Nが拡散していない場所ではTiNの析出が全く生じておらず、窒素の拡散の最大到達地点で速やかにTiNが析出していることを示唆する。

以上の計算結果は、TiNの析出量はTiの添加量に依存し、窒素が拡散した場所ではTiNの析出はすぐ飽和することを示す。Ti添加鋼を窒化した際の表層強化の主因がTiNによる析出強化であるとする、TiN析出量はTi添加量に依存しており、硬化層の硬度はTi添加量に依存するという実験結果が理解できる。一方、窒素の拡散は時間とともに内部に進むことより、TiNが析出して硬化域が広がることも実験結果の硬化挙動とよい一致を示した。

4.2 窒化に及ぼす温度の影響

NH₃-H₂雰囲気では以下の反応により窒化および脱窒が進行する。



ここでのNは鋼中の固溶Nである。この反応での窒化あるいは脱窒の進行速度は

$$v = k' \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{(3-n)/2}} - k[N](P_{H_2})^{n/2} \dots \dots \dots (10)$$

と表される¹²⁾。ここでvは鋼表面での単位時間・面積あたりの窒素の通過量(鋼表面での窒素の流束に相当)、pは各ガス組成の分圧、[N]は鋼中固溶窒素量、k'およびkは係数、nは反応様式を表す定数である。右辺第一項は鋼中への窒素の侵入を表し、右辺第二項は鋼中からの窒素の解離を表す。nの値は水素分圧が高い場合(例えば500°Cで0.3 atm以上)で2となり、水素分圧が低い場合には3となることが知られており、また、n=2の場合上記反応の律速過程がNH₂の形成・分解であり、n=3の場合NH₃の形成・分解が律速過程であると解釈されている。鋼中固溶窒素量が表層での平衡N量 $[N]_{eq}$ となったときに反応は停止することから、式(10)は

$$v = k p_{H_2}^{n/2} ([N]_{eq} - [N]) \dots \dots \dots (11)$$

と表すことができる。つまり窒化の進行はNH₃の分解で決まる平衡N量および係数kで決まり、それらの温度依存性を知ることによって窒化進行の温度依存性を知ることができる。NH₃の分解で決まる平衡N量は、これに相当する窒素の活量を

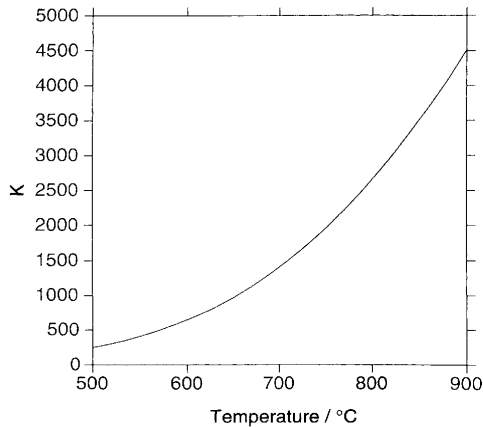
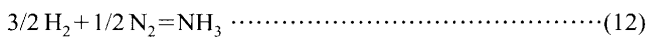


Fig. 11. Calculation result by Thermo-calc showing temperature dependence of K .



$$a_{\text{N}} = p_{\text{N}_2}^{1/2} = K \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

という反応から求めることができる。ここで K は NH_3 分解の反応定数であり、例えば熱力学計算ソフトである Thermo-Calc¹³⁾ のデータベースからは Fig.11 のように求まる。つまり温度が上昇するほど窒素の活量が増加し NH_3 の分解で決まる平衡 N 量は増加することになる。一方、係数 k に関しては、350~500°C のデータからではあるが、

$$k = 9 \times 10^{-4} \exp(-64224/R_g T) \quad (P_{\text{H}_2} \geq 0.3 \text{ atm}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$k = 1 \times 10^{-4} \exp(-46024/R_g T) \quad (P_{\text{H}_2} \geq 0.3 \text{ atm}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

という値が得られている¹²⁾。ここで R_g はガス定数 (J/mol/K) であり、 T は絶対温度である。この係数も温度が上昇するのにも増加する。これらの考察からは、窒化の進行は温度が上昇するのにも速くなるものと推定される。本実験では Fig. 5 からわかるように窒化の進行が最大となる温度が存在するという結果が得られた。温度上昇により窒化速度が減少するためには、平衡 N 量および係数 k のどちらか一方あるいは両者が温度上昇にも減少する必要がある。これら 2 つの要因に関して以下に考察する。

まず、鋼板表層での NH_3 分解による平衡 N 量について考える。今回の実験ではガス流入量を制御しているだけであり、鋼板表面近傍でのガス組成に関しては制御していない。炉内に流入したガスは炉壁においても分解する可能性があり、この場合は鋼板表面に到達するガス組成は流入ガス組成とは異なり、鋼板表面の NH_3 分圧は低下する。もし、炉壁において NH_3 の分解が温度上昇とともに急激に進行すると、鋼板表層での NH_3 分圧は低下し H_2 分圧が増加することになる。この場合式 (12) からわかるように窒素の活量は減少し平衡 N 量は低下することになる。そこで窒化炉出側でガスを採取してインドフェノール吸光光度法にて分析

を行った。その結果、 NH_3 濃度は流入側での濃度が 3.8% に対して、温度を 610, 750, 850°C と上昇させるとそれぞれ 1.6, 0.54, 0.27% と低下し、高温になるほど分解量が多いことがわかった。これより温度上昇にともない窒化反応は促進されるが、炉体での NH_3 の分解が進み、鋼板表面での NH_3 分圧が低下したことが考えられる。一方、窒化反応自体は温度上昇とともに進むために窒化の進行が最大となる温度が存在したものと考えられる。

次に係数 k についてである。係数 k は表層での N の鋼板への侵入のし易さを表すが、この値は鋼板の表面清浄に依存するものと考えられる。鋼板表面に酸化膜が形成された場合には鋼板への窒素の侵入効率は低下するであろう。今回の実験では、酸化を抑制する雰囲気で行っているものの温度上昇にもなう僅かな酸化膜の形成は避けることができない。したがって、この僅かな酸化膜の形成が k の値を減少させた可能性がある。

温度依存性が現れた理由としては以上述べたような原因が考えられるが、今回の実験では前述したように炉壁での NH_3 の分解により高温で窒化量が減少した可能性が高いと考えられる。

4.3 窒化による硬化層の強化機構

表層での硬度の上昇機構としては粒径、加工組織、変態相などのマクロな組織変化が観察されていないので、固溶強化ならびに析出強化が関与している可能性が高い。そこで、鋼 C を窒化して全板厚を硬化させた試料について内部摩擦により固溶窒素を測定した結果、固溶窒素量は 5 ppm 程度であった。窒化直後では Fig. 9 に示すように多量の固溶窒素が表層硬化層に残存していると考えられるが、これらは冷却中に粗大で強化への寄与が小さい鉄窒化物として析出したと考えられる。以上より固溶窒素の強化への寄与は比較的小さいことがわかった。したがって、窒化後の表面硬化の主要因は析出強化と考えられる。

析出強化による降伏応力の上昇量は Ansell-Lenel¹⁴⁾ によると析出物の体積分率 f と平均粒径 d (nm) の関数として、

$$\Delta\sigma_y = \sqrt{GbG^*f^{1/3}/dC} \quad \dots\dots\dots (16)$$

で表される。ここで、 G はフェライトの剛性率であり、 $G = 83100 \text{ MPa}^{15)}$ 、 b はバーガースベクトルであり、 $b = 0.25 \text{ nm}$ 、 G^* は析出物の剛性率であり、ここではバルクの TiN の剛性率として $G^* = 150000 \text{ MPa}^{16)}$ を用いた。また、 C は析出粒子の完全さに依存する定数であり、 $C = 10^4$ である。この式を用いて、窒化された領域の Ti は TiN として化学量論的に析出すると仮定することにより、TiN の体積分率 f を求めて降伏応力上昇量 $\Delta\sigma_y$ を計算した結果を Fig.12 に示す。ここで TiN の直径は 4.1 節で得られた結果より、0.8, 1.0, 1.3 nm を用いて計算した。また、実験から推定した強度上昇量を併せて示す。この推定は $\text{Ti}^* < 0$ であり強度上昇に Ti が影響していないと考えられる鋼 A の最高硬度

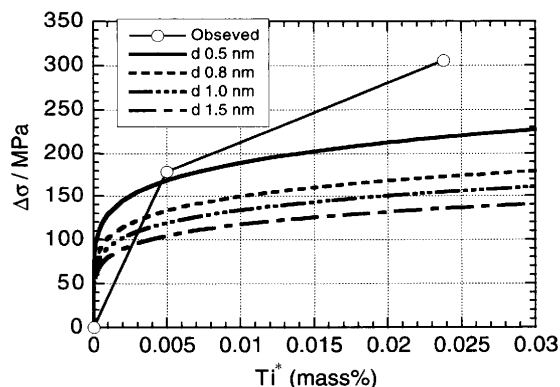


Fig. 12. Dependence of $\Delta\sigma$ on Ti^* content. Comparison of calculated result and values estimated by measured hardness.

を基準とし、硬度の3倍を強度として算出した。計算で求めた強度上昇値は Ti^* とともに上昇しており、実験結果と同様の傾向を示す。また、析出物径が小さくなると計算による強化量は増加して実験値に近づくが、計算で得られた最小の析出物径0.8 nmを用いても、絶対的には差が生じる。理論式自体にもCの様な不確定な定数が含まれていて、精度上絶対的なものとは言えない。しかし、その他のGladman¹⁷⁾などの他の理論式を用いても計算値と実験値とはオーダーは一致するが、Fig.12の結果と同様に実測値の方が2倍程度高くなる。そこで、その差が生じた原因について以下に考察する。

式(16)は析出物径 d 、体積分率 f の関数である。まず、析出物径について考える。電子顕微鏡観察では硬化層には微細な歪みコントラストが観察されたが、コントラストは析出物の周囲の歪みを捉えており、実際の析出物のサイズはもっと微細である可能性がある。式(16)では、析出物径がより微細であれば、強度がより上昇する可能性はある。 $d=0.5$ nmの場合について計算した結果をFig.12に示したが、析出物径が小さくなると実験値に近づく。

次に体積分率 f について考える。Jack¹⁸⁾の報告によれば、Fe-X-N合金(X: Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, W)において、過飽和固溶体からの窒化物の析出はまずGP-zone的なクラスターを生成し、その後、準安定な析出物から安定な析出物に成長することが報告されている。その成長の際に生成するGP-zone的なクラスターはFeの位置にXが置換し、bccの八面体位置にNが存在してXNの組成になっている層があり、そのX原子の上下に八面体位置に窒素が入ったFeNの組成になっている層がある。つまりその全体の組成は Fe_2XN_3 となっている。このクラスターが存在すると考えると、化学量論的には通常のTiNと比較して同量のTiについて3倍の体積分率を示すようになる。この場合には、計算による強化量は前述の計算結果の1.4倍となり実験値に近づく。このように、上記のようなクラスターが一部でも形成されていれば、強化量の計算と実験の差は小さくなることが考えられる。

以上より、表面硬化層の強化機構の主要因は析出強化であると考えられるが、その強度上昇量を定量的に検討するためには、微細析出物をより詳細に観察し、その大きさや組成比を明確にする必要がある。

5. 結言

本報では、Ti添加鋼を用いて短時間窒化による表面硬化を検討し、その表面近傍の硬化層の生成挙動と強化機構について考察した。以下に得られた主な結果を示す。

- (1) Ti添加鋼は短時間窒化することにより表面近傍層を強化することができる。
- (2) 表面近傍の最高硬度はTi添加量により決まり、窒化時間、 NH_3 流量の影響は小さい。一方硬化層幅は窒化時間、 NH_3 流量によって決まる。
- (3) 最も効率的な窒化温度は本実験の場合では750°Cであった。
- (4) 電子顕微鏡観察より、表層硬化層には直径1~2 nmのコントラストが観察され、Ti窒化物もしくはTiとNを含むクラスターが形成された可能性がある。
- (5) TiNの析出を考慮した鋼中の窒素の拡散モデルにより表面近傍のTiN析出挙動を検討した。その結果から、侵入した窒素は直ちにTiNを形成し、さらにNが侵入し過飽和となると内部に拡散していくと考えられる。
- (6) 表面硬化層の強化機構としては主にTiNの析出強化が考えられるが、Fe-Ti-N clusterの生成により強度上昇している可能性も考えられる。

文 献

- 1) T.Takase: *Kinzoku*, No. 683, (1977), 5.
- 2) 中川威雄: プレス成形難易ハンドブック (第2版), 日刊工業新聞社, 東京, (1997), 340.
- 3) M.Miura, M.Kitamura, I.Tsukaya and T.Inoue: *CAMP-ISIJ*, 7 (1994), 759.
- 4) C.Zener: *J. Appl. Phys.*, **20** (1941), 950.
- 5) C.Wert and C.Zener: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 5.
- 6) S.Akamatsu, T.Senuma, H.Yada and S.Ishikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 993.
- 7) R.Okamoto and M.Suehiro: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 650.
- 8) S.Akamatsu, T.Senuma and M.Hasebe: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 790.
- 9) 改訂3版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993).
- 10) S.Akamatsu, M.Hasebe, T.Senuma, Y.Matsumura and O.Akisue: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 9.
- 11) J.C.Herman, P.Messien and T. Gredy: *C.R.M.*, **59** (1982), 11.
- 12) H.J.Grabke: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72** (1968), 541.
- 13) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 14) 幸島誠一: 金属・合金の強度, 日本金属学会, 仙台, (1972), 107.
- 15) 幸田成泰: 改訂金属物理学序論, コロナ社, 東京, (1973), 181.
- 16) M.Moriyama, H.Aoki and K.Kamata: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (1995), 844.
- 17) T.Gladman: *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, IOM, London, (1997), 53.
- 18) K.H.Jack: *Key Eng. Mater.*, **86-87** (1993), 1.