

# 熱間工具鋼の窒化組織とシリコン量，窒化前組織の関係

海野 正英\*・瀬羅 知暁\*・岡田 康孝\*<sup>2</sup>・椿野 晴繁\*<sup>3</sup>

Effect of Silicon Content and Prior Structures on Microstructures of Nitrided Hot Working Tool Steels

Masahide UMINO, Tomoaki SERA, Yasutaka OKADA and Harushige TUBAKINO

**Synopsis :** Microstructures of nitrided hot working tool steels SKD61, with various silicon contents and prior structures, were investigated by transmission electron microscopy of extraction replicas, X-ray diffraction, electron probe microanalysis and microhardness measurements. Plasma nitriding was carried out at 773K for 126 ks.

Any alloying nitride precipitates such as CrN that was previously reported for Cr-alloyed steels were not identified for nitrided specimens. After reheating to 973K, hardness of nitrided layer was decreased accompanying CrN precipitates. Effect of silicon content on hardness was relatively small both of as-nitrided and after reheating. Depth of nitrided case and hardness after 973K reheating decrease with silicon content. Nitrided hardness of quenched specimen was higher than that of annealed one. Grain boundary carbides in diffusion zone and a carbon-enriched zone ahead of the nitriding front were also observed for both of quenched and annealed specimens.

**Key words :** tool steel; nitriding; microscopy; silicon; chromium; extraction replica.

## 1. 緒言

熱間鍛造，ダイカスト，押し出しなどの熱間用金型には耐磨耗性，耐焼付き性，耐熱き裂性，耐溶損性などが要求され，この対策として窒化处理が用いられている。熱間工具鋼SKD61の代表組成は5 mass%（以下，mass%は%と省略する）Cr-1.2%Mo-0.8%Vであり，炭化物および窒化物生成元素を含有している。Cr, Mo, Vを含有したFe二元合金ではいずれも窒化により拡散層内にCrN, Mo<sub>2</sub>N, VNを析出すると報告されている<sup>1,2)</sup>。また，SKD61はSiを1%含有するが，Fe-Si合金では窒化によりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の析出が報告されており<sup>3)</sup>，これら窒化物の析出により拡散層は硬化する。一方，SKD61の窒化層の組織を観察した研究は見られず，鈴木ら<sup>4)</sup>は窒化したSKD61などのX線回折による回折線のピークシフトと半価幅の測定からNは固溶あるいはそれに近い状態（GPゾーン）にあると報告しており，Fe二元合金の結果と必ずしも一致しておらず，Cr, Mo, V, Siを含有したSKD61の窒化組織に関しては必ずしも明らかでない。

そこで，本研究では，Si含有量と窒化前組織を変化させたSKD61をプラズマ窒化处理し，窒化層の組織を観察し，拡散層内におけるNの固溶，析出挙動を研究した。

## 2. 実験方法

熱間工具鋼SKD61のSi量を0.11, 0.34, 0.92%と変化させた鋼を180 kgの小鋳塊に鋳込み，断面100×100 mmに鍛伸，焼なましした。鍛造温度は1533Kであり，焼きなましは，1023Kで14.4 ks保持後，炉冷した。その化学成分をTable 1に示す。窒化前組織として(1)焼入れのままで炭化物を固溶させた組織と(2)焼なましで炭化物を析出させた組織の試験片を作製した。大物金型の焼入冷却速度を想定して，焼入れは100×100×100 mm試験片を1293Kに14.4 ks保持後，空冷した（以下，焼入れのままの試験片をQ試験片と称する）。一方，焼なましは1023Kで86.4 ks保持後，空冷した（以下，A試験片と称する）。Q試験片の硬さは556 HV (0.11% Si), 555 HV (0.34% Si), 574 HV (0.92% Si)であり，A試験片の硬さは177 HV (0.11% Si), 193 HV (0.34% Si), 208 HV (0.92% Si)といずれもSi量とともに硬くなる傾向であった。熱処理後，40×40×40 mm試験片を切り出して一面をバフ研磨して窒化試験に供した。窒化はプラズマ

Table 1. Chemical compositions of hot working tool steels used (mass%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al	N
51	0.38	0.11	0.39	0.006	0.001	5.08	1.38	0.67	0.017	0.003
52	0.38	0.34	0.40	0.006	0.002	5.06	1.36	0.66	0.021	0.002
53	0.39	0.92	0.39	0.006	0.002	5.05	1.35	0.66	0.024	0.002

平成15年9月19日受付 平成16年4月11日受理 (Received on Sep. 19, 2003; Accepted on Apr. 11, 2004)

\* 住友金属工業（株）交通産機品カンパニー (Railway Automotive & Machinery Parts Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 5-1-109 Shimaya Konohana-ku Osaka 554-8555)

\* 2 住友金属工業（株）(Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\* 3 兵庫県立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, University of Hyogo)

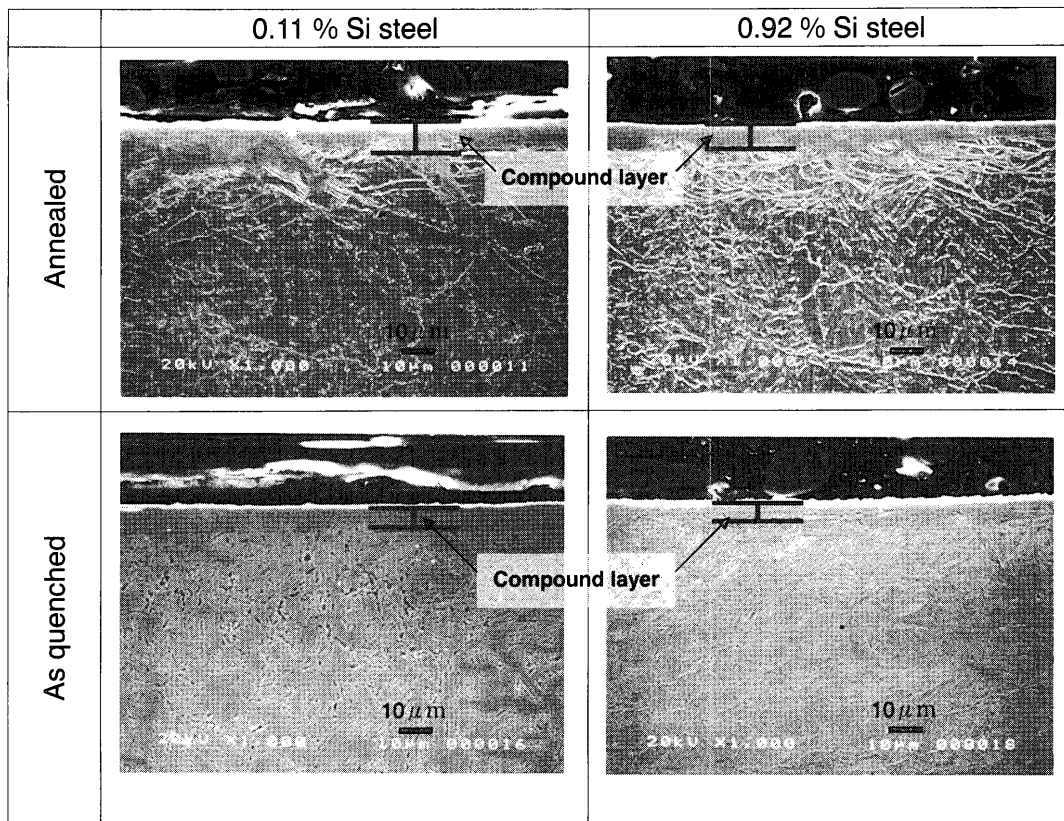


Fig. 1. Microstructures of plasma-nitrided hot working tool steels observed by SEM.

窒化を用いた。窒化温度と時間は773Kで126ksであり、ガス組成は $N_2:H_2:Ar=1:2:2$ で圧力は800から1300 Paである。窒化後の時効挙動を把握するため、873, 923, 973Kで21.6ks大気中で再加熱した。

窒化面のX線回折を行い、化合物を同定した。また、窒化のまま再加熱した試験片の断面ビッカース硬さを荷重1.96Nで測定した。組織観察は3%ニタールで腐食後、走査型電子顕微鏡(SEM)で実施した。また、低Si鋼(0.11% Si)と高Si鋼(0.92% Si)の窒化試験片断面の電子プローブ微小分析(EPMA)線分析を行った。さらに、低Si鋼と高Si鋼のA試験片は断面のEPMAマッピング分析を行った。また、低Si鋼と高Si鋼について拡散層内の析出物を観察するため、抽出レプリカ法で作製した試験片を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した。抽出レプリカは拡散層内の深さ約0.05 mmと0.20 mmの位置とA試験片については非窒化部を観察した。さらに、973Kで再加熱した試験片から抽出したレプリカの拡散層内の深さ約0.05 mmをTEMにて観察した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 窒化表面のX線回折

いずれの試験片とも $\epsilon-Fe_2_3N$ 相が主体で $\gamma'-Fe_4N$ も同定されたが、合金元素の窒化物は同定されなかった。Si量の影響をみるとA試験片では高Si鋼より低Si鋼の方が $\gamma'$ -

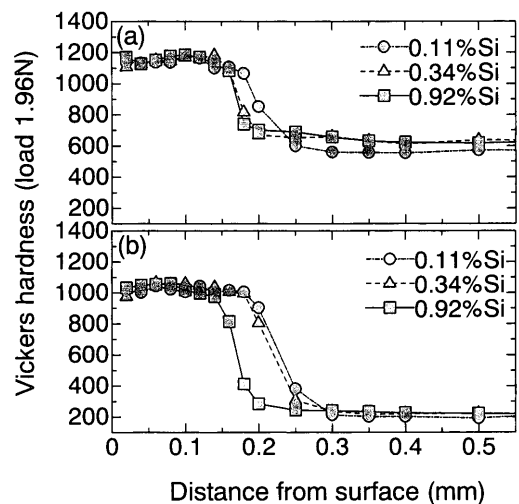


Fig. 2. Hardness distribution of plasma-nitrided hot working tool steels. (a) As quenched specimens. (b) Annealed specimens.

$Fe_4N$ の比率が増加していた。ただし、Q試験片では差が見られなかった。Q試験片とA試験片を比較するとQ試験片の $\gamma'-Fe_4N$ が多かった。

#### 3.2 窒化層断面の顕微鏡組織と硬さ分布

窒化層断面のSEM組織をFig. 1に示す。化合物層は高Si鋼に比較して低Si鋼の方がやや深くなっていた。また、Q試験片とA試験片ではA試験片の方が少し深い。窒化層断面の断面硬さ分布をFig. 2に示す。高Si鋼に比較して低Si鋼の方が窒化硬さ(表面0.02 mm位置から0.10 mm位置の

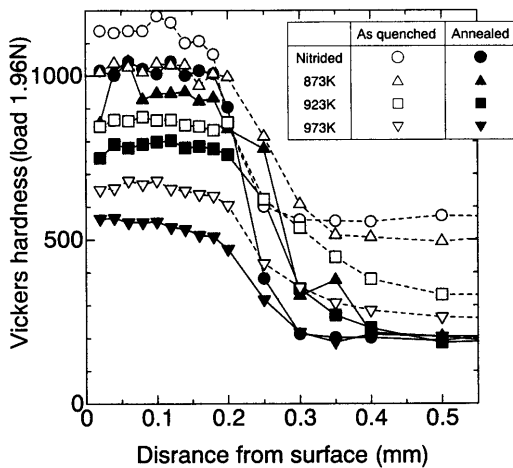


Fig. 3. Hardness distribution of nitrided layer of 0.11% Si steel after reheating at 873, 923 and 973K.

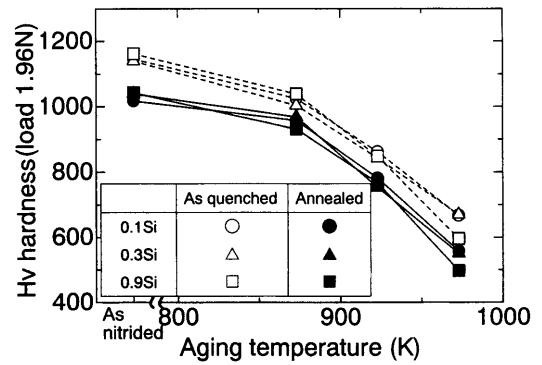


Fig. 4. Influence of silicon content and prior structures on maximum nitrided hardness.

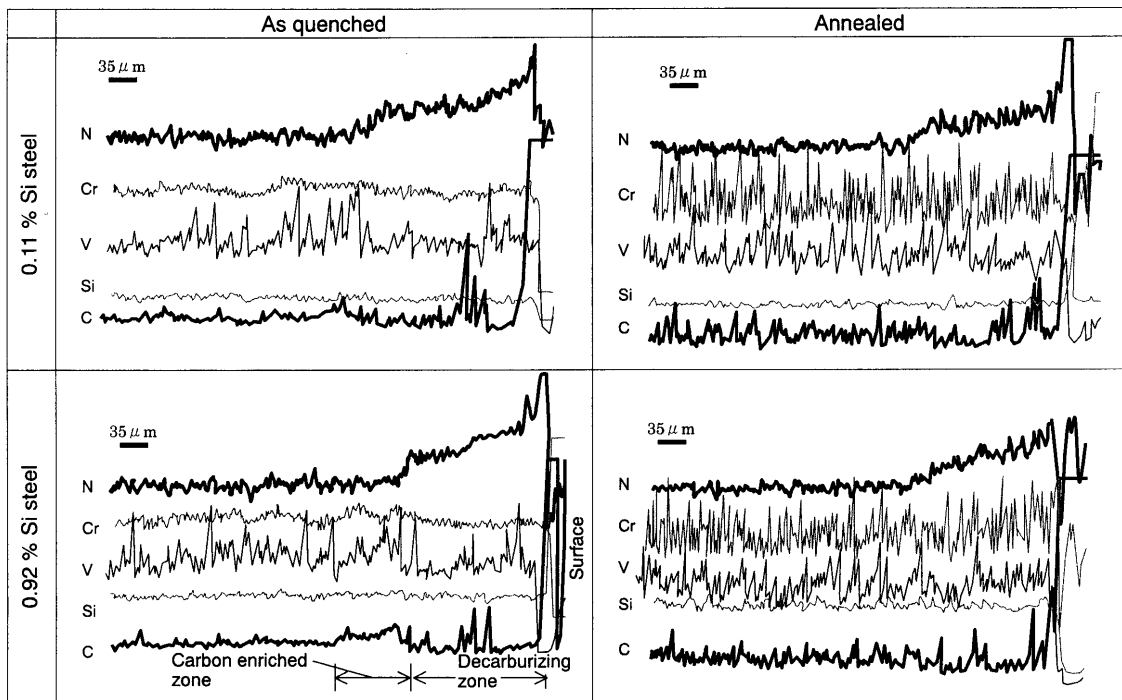


Fig. 5. EPMA line analysis of plasma-nitrided hot working tool steels.

5点の測定値の平均)は少し低下し(約20HV)、実用窒化層深さ(窒化層の表面から、生地のビッカース硬さ値より50高い硬さの点に至るまでの距離)は深くなっていた。Q試験片とA試験片を比較すると窒化硬さはQ試験片の方が100HVから130HV硬くなっており、窒化深さは両者で差が見られなかった。

再加熱試験片の代表的な断面硬さ分布をFig. 3に示す。また、窒化硬さにおよぼすSi量と前組織の影響をFig. 4に示す。再加熱すると硬さは低下し、973K加熱ではQ試験片、A試験片とも約500HV軟化した。窒化のままでは高Si鋼に比較して低Si鋼の方が硬さは少し低かったが、973K加熱では低Si鋼の方が逆に約65Hv硬くなっていた。なお、加熱により酸化スケールが生成するが、高Si鋼の

スケール厚さは低Si鋼より薄くなっていた。

### 3.3 窒化層断面のEPMA分析

窒化層断面のEPMA線分析結果をFig. 5に示す。拡散層内ではいずれの試験片ともC量が低下し、窒化層前面にはCの濃化層が観察される(A試験片は必ずしも明瞭でない)。EPMA分析によるNの拡散深さとビッカース硬さ分布から求めた実用窒化層深さをTable 2に示す。Nの拡散深さは低Si鋼の方が高Si鋼より0.03–0.04mm深い。硬さ分布の窒化層深さとNの拡散深さの差(0.02mmから0.06mm)はC濃化層と判断され、Q試験片のEPMA分析結果(0.04mm, 0.07mm)とほぼ一致している。したがって、窒化層深さはNの拡散深さとNの拡散により内部に排出されたC濃化層からなっているが、C濃化層での硬さの上昇

Table 2. Depth of nitrided layer measured by EPMA (A) and Vickers hardness (B).

Si (%)	Specimen	Diffusion depth of nitrogen (mm) (A)	Practical depth of nitrided case (mm) (B)	(B)-(A) (mm)	Carbon enriched zone (mm)
0.11	As quenched	0.24	0.29	0.05	0.04
	Annealed	0.23	0.29	0.06	Not clear
0.92	As quenched	0.20	0.23	0.02	0.07
	Annealed	0.20	0.23	0.02	Not clear

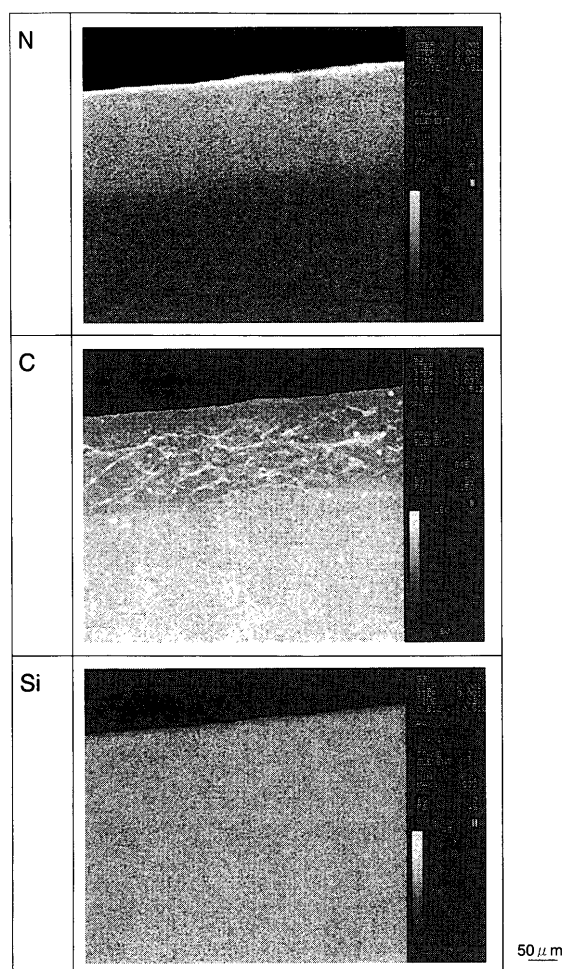


Fig. 6. EPMA mapping analysis of annealed specimen of 0.92% Si steel after nitriding.

は100HV程度と小さい。高Si鋼に比較して低Si鋼の方がNの拡散深さは大きくなっており、SiはNの拡散速度を低下させている。なお、前組織の違いによるNの拡散深さは変わっていない。Q試験片ではVのX線強度の変動が激しいが、これは焼入時に固溶しなかったMC炭化物と判断される。A試験片ではVの他、Cr、Moの強度変動が大きい、これも焼なましで析出した炭化物と考えられる。チャートには示していないが、この他、高Si鋼でMoの変動が大きかった。

A試験片のEPMAマッピング分析結果をFig. 6に示す。拡散層内の旧オーステナイト粒界に沿ってCの濃化が観察される。このCの濃化はその形態から「かもめマーク」と称されており<sup>5)</sup>、既にFe-C-Cr合金<sup>6-10)</sup>、SKD11<sup>11)</sup>、

SKD61<sup>12)</sup>などで分析されているようにFe<sub>3</sub>Cと判断される。窒化層前面のCの濃化層もFe<sub>3</sub>Cと報告されている。なお、粒状の炭化物が認められるが、これは窒化前に既に析出していた炭化物と考えられる。窒化表面とほぼ平行な粒界にのみFe<sub>3</sub>Cが析出するのは、窒化によって発生する応力に依存するためであると説明されている<sup>8,9)</sup>。

### 3.4 拡散層のTEM観察

低Si鋼の拡散層内析出物のTEM観察結果をFig. 7 (Q試験片)とFig. 8 (A試験片)に示す。また、制限視野回折像(SAD)とエネルギー分散形X線分光スペクトル(EDX)で同定した析出物をTable 3にまとめる。非窒化コア部に同定される炭化物が拡散層にも観察され、窒化物は同定されなかった。Q試験片では、板状のM<sub>3</sub>Cと粒状のMCが観察され、MCは焼入時に固溶しなかった炭化物であり、M<sub>3</sub>Cは窒化処理時に析出した炭化物と考えられる。MCは窒化層内外で変化していないが、拡散層内のM<sub>3</sub>Cは0.05 mm位置では凝集、粗大化しており、0.20 mm位置では減少しているようである。特に高Si鋼のM<sub>3</sub>Cは減少している。A試験片は、焼なましで析出した炭化物(低Si鋼:粗大な炭化物から順にM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, MC; 高Si鋼: M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>C, MC)が窒化層に残存している。Q試験片と同様に粗大なCrおよびMoが主体の炭化物(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>C)は0.05 mm, 0.20 mm位置で減少傾向にある。Q試験片と同様にA試験片でも高Si鋼の0.20 mm位置での炭化物の減少が目立つ。なお、MCに関しては拡散層内と非窒化部の形態、サイズに変化がみられなかった点よりMCと判断したが、炭化物MCと炭窒化物M(CN)(以下、MXと表示する)はSADでは識別できないのでMXの可能性もある。いずれにしてもここで同定されたMCもしくはMXのサイズは70 nmから400 nmと粗大な粒状の炭化物(あるいは炭窒化物)であり、硬さに寄与しているとは考え難い。

窒化後、再加熱したQ試験片のTEM観察結果をFig. 9に示す。また、SADとEDXで析出物を同定した結果をFig. 10 (低Si鋼)とFig. 11 (高Si鋼)に示す。板状のCrNが微細均一に分散しており、Cr以外の窒化物は見られなかった。低Si鋼と高Si鋼を比較すると低Si鋼の最大サイズは100 nm、高Si鋼の最大サイズは130 nmと低Si鋼に析出したCrNの方が微細であった。EDX分析ではCrの他、VとMoを約10%含有しており、Crを置換していると考えられる。

Table 3. Precipitates of nitrated layer and core detected by SAD and EDX analysis.

Si (%)	Specimens	0.05mm Depth	0.20mm Depth	Unnitrated core
0.11	As quenched	M <sub>3</sub> C, MC	M <sub>3</sub> C, MC	M <sub>3</sub> C, MC
	Annealed	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , MC	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , MC	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , MC
0.92	As quenched	M <sub>3</sub> C, MC	M <sub>3</sub> C, MC	(Not analyzed)
	Annealed	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>6</sub> C, MC	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>6</sub> C, MC	(Not analyzed)

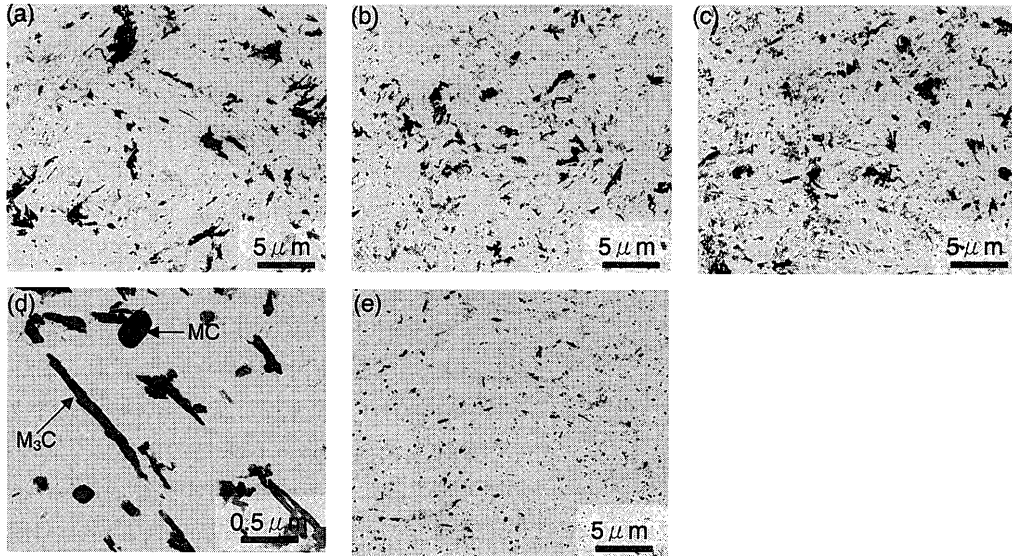


Fig. 7. Extraction replica images of as quenched specimens after nitriding. (a) 0.05 mm depth from surface. (b) 0.20 mm depth. (c), (d) Unnitrated core. (a)–(d) 0.11% Si steel. (e) 0.20 mm depth from surface of 0.92% Si steel.

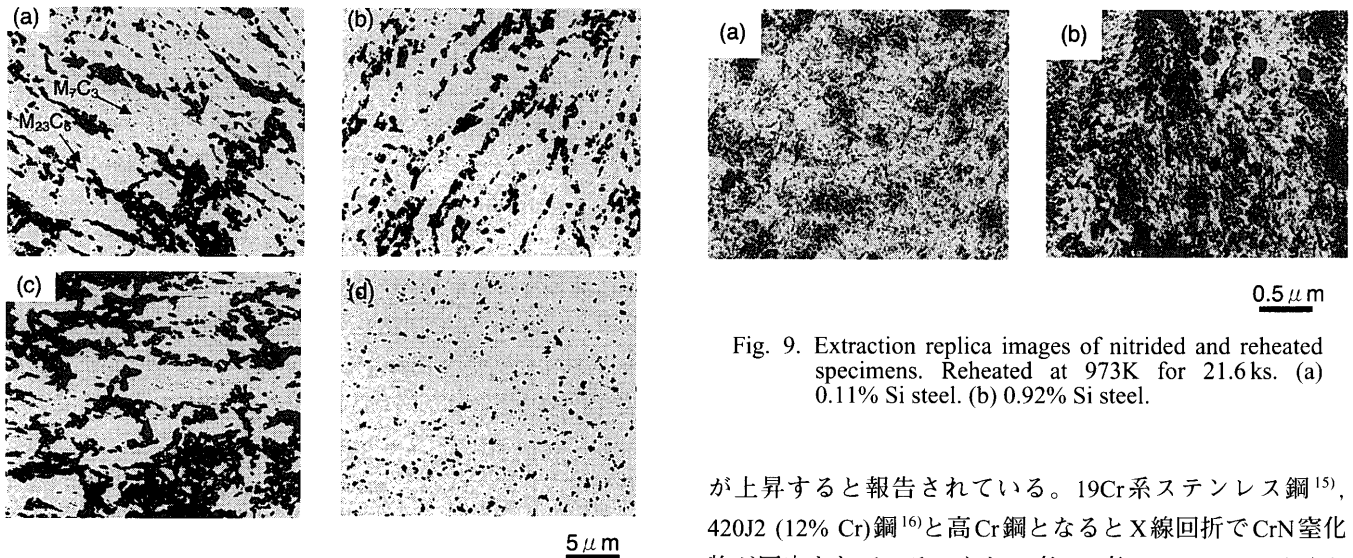


Fig. 8. Extraction replica images of annealed specimens after nitriding. (a) 0.05 mm depth from surface. (b) 0.20 mm depth. (c) Unnitrated core. (a)–(c) 0.11% Si steel. (d) 0.20 mm depth from surface of 0.92% Si steel.

## 4. 考察

### 4.1 拡散層内におけるNの過飽和固溶と析出

Crを約1%以上含有したFe–Cr合金<sup>13,14)</sup>, Fe–C–Cr合金<sup>8)</sup>, BS 722M24 (En40B)<sup>6,10)</sup>, では窒化でCrNが析出し窒化硬さ

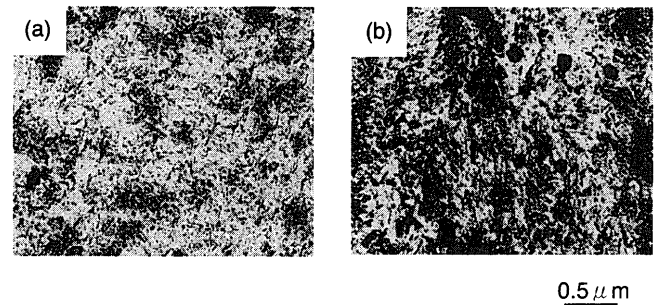


Fig. 9. Extraction replica images of nitrided and reheated specimens. Reheated at 973K for 21.6 ks. (a) 0.11% Si steel. (b) 0.92% Si steel.

が上昇すると報告されている。19Cr系ステンレス鋼<sup>15)</sup>, 420J2 (12% Cr)鋼<sup>16)</sup>と高Cr鋼となるとX線回折でCrN窒化物が同定されている。なお、高Cr–高Nのマルテンサイトステンレス鋼では溶体化・時効処理でもCrNの析出がTEMで観察されている<sup>17)</sup>。

そこで、析出物が抽出されているか確認するため、X線回折でCrNが同定されている11% Cr鋼を用いて抽出レプリカのTEM観察を行った。析出物のTEM観察結果をFig. 12に示すが、窒化によるCrNの析出を確認した。11% Cr鋼の場合、最大1,000 nmの粗大な析出物と20~70 nmの微細な析出物が混在していた。ちなみに11% Cr鋼の窒化硬さは1050 HVとSKD61と同等レベルであった。

さらに0.92% Si鋼Q試験片の窒化層から集束イオンビー

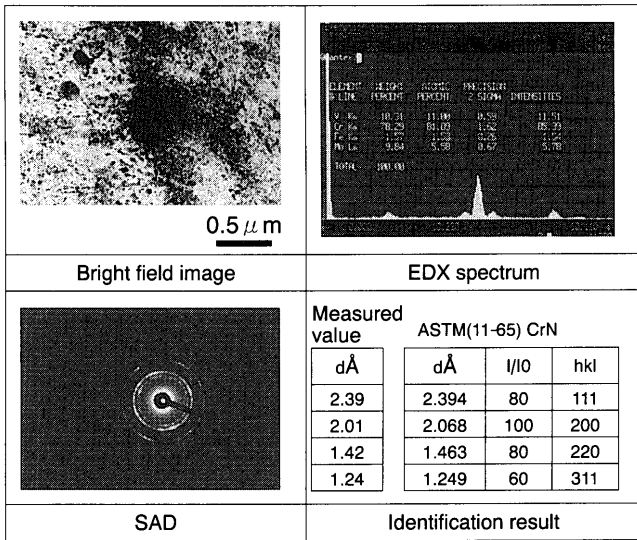


Fig. 10. Extraction replica image, EDX spectrum and selected area diffraction pattern (SAD) of nitrided and reheated 0.11% Si steel.

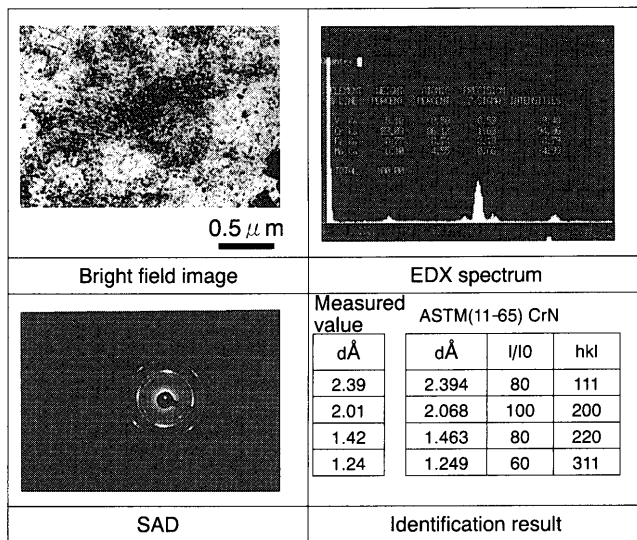


Fig. 11. Extraction replica image, EDX spectrum and selected area diffraction pattern (SAD) of nitrided and reheated 0.92% Si steel.



Fig. 12. Extraction replica image of nitrided 11% Cr steel (11%Cr-0.4%Mo-2%W-1%Cu-Nb-V steel). 773K for 54 ks, N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:1, 900-1100 Pa.

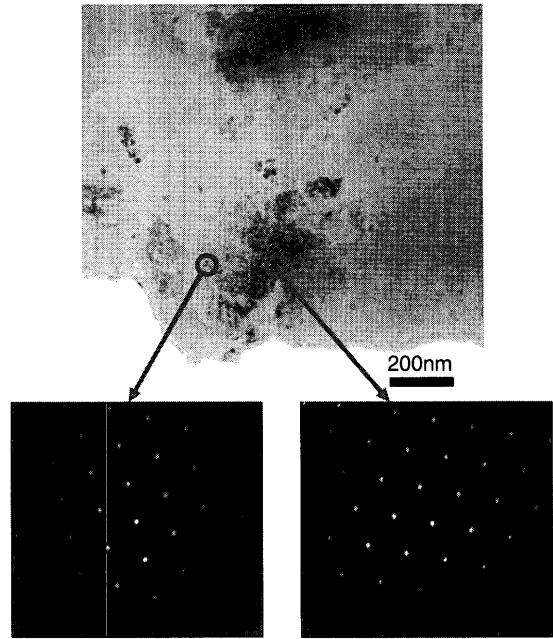


Fig. 13. Thin film TEM image and SAD pattern of nitrided 0.92% Si steel sectioned by FIB method.

ム装置(FIB)を用いて薄膜試料を作成し、TEM観察した。TEM観察結果をFig.13に示すが、同定されたのは $\alpha$ -Feである。また、 $\alpha$ -Feの回折像にストリークも見られなかった。この他MCは同定されたが、CrNの析出は認められなかった。以上のように、SKD61の窒化のままでは窒化物の析出は認められなかった。Fig. 9~Fig.12から約20 nmのCrNが観察されており、もし、析出物が微細なため観察されなかったとすれば、そのサイズは約5 nm程度と判断される。仮に、微細な窒化物が析出していたとするとSKD61の窒化物はFe-Cr合金に比較して微細であり、それが、硬さに寄与していると考えられる。

Suzukiら<sup>4)</sup>は、本研究と同一材質SKD61の窒化試験片の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)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(ピークシフト)に関与しないと解説した上で、X線回折線のピークシフト(格子定数の変化)を測定し、窒化層の固溶Nは約0.2%で異常な過飽和状態にあると報告している。ただし、Suzukiらは「押し込まれたN原子」という表現を用いており、過飽和N侵入の機構については言及していない。Mittemeijerら<sup>8,14)</sup>はFe-3.61%Cr鋼とFe-3.16%Cr-0.20%C鋼薄板の窒化において窒化前後の重量測定からCrN析出量を差し引いて、マトリックスの固溶N量をFe-Cr合金で2.44 mg N/g Fe(平衡N量0.69 mg N/g Fe)、Fe-C-Cr鋼で1.47 mg N/g Fe(平衡N量0.44 mg N/g Fe)と平衡N量の約3~4倍過剰に固溶していると報告してい

る。Mittemeijerらは過剰Nの存在をコヒーレント析出物とマトリックス間のミスフィットによりもたらされる $\alpha$ -Feマトリックス内の平均格子膨張に起因するとして、応力場固体熱力学から過剰N量を計算し、実測値と一致すると報告している。つまり、CrN析出の結果として、過剰Nの固溶が生じると結論付けている。

本研究においても、X線回折でのピークシフトの有無を確認するため0.92% Si鋼Q試験片を約70 $\mu$ m研磨後、 $\alpha$ -Fe回折線の $2\theta$ を測定した。比較として非窒化コア部（表面から約5mm内部）も測定した。その結果、窒化層での $\alpha$ -Feの(110), (200), (211)回折線のピークはいずれも低角度側にシフトしており、3本の回折線から求めた $\alpha$ -Feの格子定数は次の通りであり、窒化層の格子定数が大きくなっていることが判明した。

窒化層（表面から70 $\mu$ m内部）の格子定数：0.28938 nm。

非窒化コア部の格子定数：0.28754 nm。

ピークシフト量からSuzukiら<sup>4)</sup>が用いている式によりN固溶量を計算すると約0.6%となり、平衡固溶量<sup>19)</sup>の約10倍も過剰に固溶していることになる。

以上のように抽出レプリカおよび薄膜TEM観察結果とX線回折ピークシフトの結果から、侵入したNは窒化物を生成しているのではなく、 $\alpha$ -Feに過剰に固溶していると考えざるを得ないとの結論である。過剰N固溶の機構としては、窒化による炭化物の固溶が進行しており、この固溶にともない $\alpha$ -Feに歪み（格子膨張）をもたらし結果ではないかと考えられるが、過飽和N侵入の機構は今後の課題である。

低合金鋼からステンレス鋼までCr含有鋼は窒化によりCrNが析出するのに対して、SKD61では何故、過飽和に固溶して窒化物が析出しないのか若干の考察を加える。CrNの析出は、 $\alpha$ -Fe中のCr, NとCrNの活量、CrとNの拡散速度に依存すると考えられる。CrNの析出について広く研究されている材質BS 722M24の組成は0.25%C-3.0%Cr-0.5%Mo-0.05%V鋼であり、SKD61と比較すると合金元素の中では最もNと親和力の強いVの含有量がSKD61と異なっている。再加熱で析出したCrNにはVとMoをそれぞれ約10%含有しており、窒化物は(Cr, V, Mo)Nとなっており、窒化物の析出反応にVが関与していると考えられる。つまり、NあるいはCrの活量がVによって著しく低下する、あるいは、Crの拡散係数がVによって小さくなることにより窒化物の析出が抑制されていると考えられる。

#### 4.2 窒化性におよぼす前組織の影響

Wiggenら<sup>8)</sup>はFe-0.20%C-3.16%Cr合金の窒化前組織を焼なまし、焼入焼戻、焼入組織として窒化挙動を比較して、 $\alpha$ -FeへのCrの固溶量が比較的少ない焼なまし試験片では、N-Crの相互作用が弱いため、過剰Nが少なく、硬さの上昇が遅い、Nの拡散深さは焼入試験片より深いと報告して

いる。Nの内部拡散により、Cr炭化物はCrNに置換し<sup>8,10)</sup>、この炭化物を置換して形成したCrNは $\alpha$ -Feに析出したCrNに比較して粗大であり、硬さの上昇にはほとんど寄与しないと言われている。また、SKD11においてもCr炭化物( $M_{23}C_6$ )が窒化処理によりCrNに置換することも知られている<sup>11)</sup>。

以上のような知見に対して、炭化物の析出量が多いA試験片の硬さは $\alpha$ -Fe中へのCr固溶量が多いQ試験片より窒化硬さの上昇が少ない点と窒化層内の炭化物が減少している点で本実験結果は一致しているが、Nの拡散深さに差は見られず、また、炭化物-窒化物置換反応も観察されなかった。EPMA分析では、拡散層内のC量が減少していたが、 $\alpha$ -Fe中の固溶C量は0.005%以下とわずかなため、EPMA分析結果は固溶C量の減少ではなく、炭化物量の減少を示していると考えられる。TEM観察でも、拡散層内の炭化物は非窒化コア部に比較して減少傾向にあった。拡散層内の炭化物が減少する機構として次の2点があげられるが、その詳細は今後の課題であり、4.1項と合わせて、窒化処理温度、時間を変化させたさらなる研究が必要である。

(1) Nの拡散侵入にともなう固溶Cの排出にともない炭化物が $\alpha$ -Fe中に固溶している。ただし、Nが過飽和に固溶した後の $\alpha$ -Fe中にCが固溶することは考え難い。

(2) MCをMXとみなせば、炭化物-窒化物置換反応が一部生じていると考えられる。ただし、MC以外の炭化物はその組成が変化していないことと、MCより他の炭化物の方が粗大であることから、MXの生成だけでは、炭化物が減少傾向にあるとのTEM観察結果は説明し難い。

SKD61においては $\alpha$ -Fe中のCrN析出の抑制とCr炭化物の窒化物置換反応の抑制がCr含有鋼と異なる点であり、この原因として、VがNの固溶、析出挙動に関与していると考えられる。この点に関しては窒化処理温度、時間を変化させたSKD61とCr含有鋼のさらなる研究が必要である。

#### 4.3 窒化性および窒化層の軟化抵抗におよぼすSi量の影響

SiはNおよびCの活量の増加<sup>19)</sup>ならびに拡散速度の低下をもたらしとされる。Si量が0.11%から0.92%に増加すると、拡散層深さは約20%浅くなった。一方、窒化層の硬さに及ぼすSi量の影響は小さかった。SKD61はSiよりNとの親和力が強いV, Cr, Moを含有しており、Siは $\alpha$ -FeへのNの過飽和固溶量にはほとんど影響することはなく、硬さに及ぼす影響も小さいと考えられる。973Kにおける再加熱では、Si量を増加するとCrNの成長が速くなり、硬さの低下も大きくなっている。Mortimerら<sup>18)</sup>はFe-Cr合金について748Kと低温でも平衡析出物CrNが短時間で観察されると報告しており、 $\alpha$ -鉄中のCrの拡散は他の置換元素より速く、CrNが生成しやすい。Nの拡散が律速段階となる臨界置換型溶質濃度は、Crについて約2%であり、

この濃度以下では、多分、Crの拡散が律速段階であると報告しているが、SKD61の場合Vの共存によりこの臨界濃度は上昇し、Nの拡散が律速段階となっていると考えられる。SiはNの拡散速度を低下させるが、CrNの成長が速くなっており矛盾しており、この点、更なる研究が必要である。

## 5. 結論

(1) 熱間工具鋼SKD61の窒化層硬さの上昇は、窒化物の生成に起因するのではなく、過飽和に固溶したNによる $\alpha$ -Fe結晶格子の膨張に起因する。

(2) 窒化後、再加熱すると、非平衡の過飽和固溶Nから平衡状態のCrNを析出するが、析出にともない窒化硬さは低下してくる。

(3) SKD61のSi量を低減すると窒化深さは増加し、再加熱で析出するCrNの生成量を抑える。

(4) 焼入組織と焼なまし組織の窒化を比較すると、焼入組織の方が窒化硬さは高く、これは窒化物形成元素Cr, V, Moの $\alpha$ -Fe固溶量に依存していることがうかがえる。

(5) 拡散層にはC含有量の低下(炭化物の減少)と旧オーステナイト粒界に沿った炭化物の析出が、また、拡散層の前面にはCの濃化層が観察された。

(6) 過飽和Nの侵入固溶と炭化物の減少の機構は今後の課題であり、窒化处理条件を変化させたさらなる研究が必要である。

なお、本研究の組織観察にあたり、住友金属テクノロジー(株)物理解析室の花房謙二氏他、関係者各位に多大

なご協力を頂いた。ここに謝意を表する。

## 文 献

- 1) V.A.Phillips and A.U.Seybolt: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968), 2415.
- 2) J.H.Driver and J.M.Papazian: *Acta Metall.*, **21** (1973), 1139.
- 3) T.Takase, Y.Nakamura and Y.Takada: *Imono (J. Jpn. Foundarymen's Soc.)*, **46** (1974), 415.
- 4) S.Suzuki and K.Naitou: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 655.
- 5) 大平重男, 長田義男: 第87回軽金属学会秋季大会講演論文集, 軽金属学会, 東京, (1994), 337.
- 6) S.Mridha and D.H.Jack: *Met. Sci.*, **16** (1982), 398.
- 7) E.J.Mitteemeijer: *Neue Hütte*, **28** (1983), 393.
- 8) P.C.VanWiggen, H.C.F.Rozendaal and E.J.Mitteemeijer: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 4561.
- 9) Y.Sun and T.Bell: *Mater. Sci. Eng.*, **A140** (1991), 419.
- 10) E.J.Miola, S.D.deSouza, M.Olzon-Dionysio, D.Spinelli, M.R.F. Soares, M.A.Z.Vasconcellos and C.A.dos Santos: *Mater. Sci. Eng.*, **A256** (1998), 60.
- 11) 鍵山 新, 寺門一佳, 熊井浩一, 会田敏之: 表面技術協会第95回講演大会要旨集, 表面技術協会, 東京, (1997), 72.
- 12) 岡 圭男, 海野正英, 高山 透, 飯原順次: 熱間工具材料の表面層の改善研究部会共同研究成果発表会講演集, 日本熱処理技術協会, 東京, (1998), 17.
- 13) E.J.Mitteemeijer, A.B.P.Vogels and P.J. van der Schaaf: *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 3129.
- 14) P.M.Hekker, H.C.F.Rozendaal and E.J.Mitteemeijer: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 718.
- 15) 松田福久, 中田一博, 国見宣明, 木谷 滋: イオン/プラズマ窒化法, イオン窒化研究会, 東京, (1992), 274.
- 16) K.Ichii, Y.Fujimura and T.Takase: *Netsu Shori*, **29** (1989), 266.
- 17) A.Goecmen, R.Steins, C.Solenthaler, P.Uggowitzner and M.O.Speidel: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 768.
- 18) B.Mortimer, P.Grievson and K.H.Jack: *Scand. J. Metall.*, **1** (1972), 203.
- 19) Y.Imai, K.Masumoto and M.Sakamoto: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **7** (1968), 137.
- 20) M.B.Horovitz, F.B.Neto, A.Garbogini and A.P.Tschiptschin: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 840.