論説



熱間ダイス鋼における軟窒化拡散層の TEM 組織観察

横井直樹*1,平岡泰*1,井上幸一郎*2

TEM Observation of Microstructure in Diffusion Layer of Nitrocarburized Hot Work Die Steels

Naoki Yokoi, Yasushi Hiraoka, and Koichiro Inoue

Synopsis

Nitriding, which includes nitrocarburizing, is the most popular surface treatment in order to prolong durability of hot working die steels. However, it has not been elucidated that either precipitation hardening or solid solution hardening caused the hardening mechanism of the nitriding.

In this work, the morphology of nitrogen in a diffusion layer of Fe-C-Si-Mn-Cr in a practical nitrocarburizing condition was investigated by transmission electron microscopy and X-ray diffraction in order to elucidate the influence of Cr on the hardening mechanism in the nitrocarburizing.

In the diffusion layer of the nitrocarburized specimens, precipitation of CrN was identified regardless of the amount of Cr contents. The crystal structure of CrN was confirmed as a cubic B1 type and has Baker-Nutting orientation relationship with martensite. Besides, the lattice constant of martensite in the diffusion layer measured by X-ray diffraction was still similar to that of the unnitrided zone. Those results show that the major contribution of nitrogen to the hardening in the diffusion layer is precipitation hardening as CrN, and the contribution to the solid solution hardening is small. And increasing Cr contents enhanced the CrN precipitation and the hardness of the diffusion layer, although the diffusion layer shrank.

1. 緒 言

ダイカストや熱間鍛造では、サイクル時間の短縮や製品形状の複雑化が進んでおり、金型への負荷が増大している。これに伴い、アルミや被鍛材による焼付き、ヒートチェックなどの損傷が従来よりも短時間で発生し問題となっている。このような金型の短寿命化に対応するために金型材料、使用硬さや表面処理などを損傷形態に応じて適正化する対策がとられている。その中で窒化処理は最も一般的に行われている金型の寿命改善方法の一つである。窒化処理は最表面に形成される化合物層が焼付きの抑制に効果的であること、表層から内部にかけての窒素の拡散層が表層付近の硬さを向上させることにより、金型表面の塑性流動やヒートチェックを抑制するなど、多くの利点があり、窒化条件を使用環境、損傷状況にあ

わせることで金型の大幅な寿命改善が期待できる.

窒化の強化機構については窒化条件、材料組成との相関から多くの報告がなされている。拡散層の硬化は、母材が窒素を固溶することによる固溶強化と、窒化物を形成することによる析出強化の2種類が報告されている。例えば、鈴木らりはクロムを5%含む熱間ダイス鋼JIS SKD61: Fe-0.36%C-0.89%Si-0.44%Mn-5.06%Cr-1.20%Mo-0.81%Vを793Kで216ks窒化した場合、拡散層のX-Ray Diffraction(XRD)の結果からは α -Feの回折線しか見られなかったとしている。その上で、 α -Fe(211)回折線の半値幅と窒化後の硬さに相関が見られたことから、窒化後の硬さは、「押し込まれた窒素原子」により生じた不均一歪みと関係が深いと報告している。また、海野ら 2)も SKD61: Fe-0.39%C-0.92%Si-0.39%Mn-5.05%Cr-1.35%Mo-0.66%V-0.024%Al-0.002%Nを773K,

^{* 1} 大同特殊鋼㈱研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

^{* 2} 大同特殊鋼㈱研究開発本部,工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

126 ks プラズマ窒化し、XRD および Transmission Electron Microscopy(TEM) により拡散層を調査している. その中 で,拡散層内に窒化物の析出は確認できなかったとし, 拡散層の硬さの上昇は窒化物の生成に起因するのではな く, 過飽和に固溶した窒素による α-Fe 結晶格子の膨張 に起因すると報告している.

一方, Sennour ら 3) は SKD61 と比べてクロム含有量が 少ない Fe-1 %Cr, Fe-3 %Cr の材料に 823 K で 50.4 ks の 条件でガス窒化し、析出物の同定を行った. Fe-1 %Cr で は拡散層中に CrN の析出, Fe-3 %Cr では析出した CrN とフェライトのラメラー組織を確認し, 拡散層の硬化 は整合析出した CrN によるものであると報告している. Mortimer ら⁴⁾ や Miyamoto ら⁵⁾ も Fe-Cr 二元合金を窒化し、 拡散層の硬化については言及していないが、拡散層中に CrN および Cr2N の析出を確認している. 以上の観察結果 は窒化物を観察しやすくするため通常工業的に行われて いる窒化条件に比べて高温または長時間の窒化を行って いる。このようにクロムを含有する鋼の窒化による強化 機構はいまだ不明確な部分が多く、特に実用鋼を実用的 な窒化条件で窒化した場合の強化機構については TEM 観 察により検討した報告は少ない.

本研究では窒化の強化機構へのクロムの影響を明確に するため、SKD61から窒化現象に影響を及ぼすシリコン、 モリブデン,バナジウムをそれぞれ0.2%,0.01%以下, 0.01 %以下に低減した Fe-0.4 %C-0.2 %Si-0.6 %Mn-Cr を 実用的な条件で窒化処理の一つである軟窒化処理を行い, 拡散層内の窒素の存在形態、特に基材への固溶と窒化物 の析出について XRD および TEM により調査した.

実験方法

供試材は、クロム含有量を変化させた Fe-0.4 %C-0.2 %Si-0.6 %Mn-Cr とした. その化学成分を Table 1 に示す. 供試材は真空誘導炉で溶解し、30 kg 鋼塊に造塊した.次 に鍛造温度 1473 K で 42 × 42 mm に鍛伸した. その後. 973 K で 10.8 ks 保持し空冷して焼鈍した. 焼鈍された供 試材を 10.5 × 10.5 × 55 mm に粗加工後, 焼入・焼戻し を実施した. 焼入れは 1303 K で 1.8 ks 保持し. 油冷した. 焼戻しは,加熱温度 873 K で 3.6 ks 保持後,空冷し,こ れを2回実施した. 供試材を10×10×50 mm に精加工後, A鋼, B鋼をガス軟窒化した. ガス軟窒化は, 温度 823 K, 18 ks 保持し、油冷した. ガス流量は NH₃ = 7.2×10^3 m³/s,

 $N_2 = 3.6 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{s}, CO_2 = 4.3 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{s} \text{ \cdot Lt.} \text{ \cdot t},$ C鋼を塩浴軟窒化し、ガス軟窒化したA鋼、B鋼と同様 の強化機構であるかを確認した. 塩浴軟窒化は, 窒化温 度 823 K, 窒化時間 36 ks とした.

窒化後, 長さ50 mm の供試材中央から試験片を切り出 した. 試験片の軟窒化表面に保護膜として Ni メッキを付 けた後, 切り出した断面を鏡面研磨した. その後, 研磨 面を1%ナイタールで腐食し、光学顕微鏡観察を実施し た. 同じ試験片で軟窒化した表面から深さ 500 μm まで の硬さ分布を、マイクロビッカース硬度計(100g荷重) で測定した. さらに, Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) により軟窒化表面から深さ 500 μm までの窒素濃度分布 を測定した.

拡散層中の析出物の確認およびマトリックスの格 子定数を求めるために、A鋼とB鋼の軟窒化表面から 約40 μmの部分(以後, この部位を拡散層40 μm位 置と表記する)と全く窒化されていない部分を機械研 磨で除去し、XRD測定を実施した. さらにA鋼、B 鋼, C鋼の拡散層 40 μm 位置で TEM 観察を実施し た. B鋼では、試験片の軟窒化表面から100 µmの位 置でも TEM 観察を実施した. TEM 試料の作製方法を Fig.1 に示す. 50 mm の供試材中央部から切り出した 試料片の軟窒化表面から40 μm または100 μm を機 械研磨で除去し、その後厚さ100 µmの薄片を作製し た. この薄片をディンプルグラインダーで中央部の厚 さが10 μmになるまで研磨した. その後イオンミリ ング (アルゴンイオン、電圧5kV) 装置で薄膜化し、

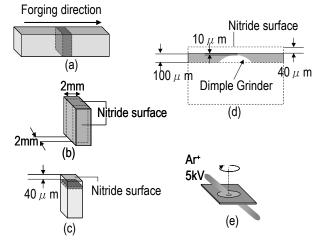


Fig.1. Specimen preparation method for TEM. (a).(b)picking up specimen, (c) removed compound layer, (d)mechanical polish, (e)milled by ion milling.

Table 1. Chemical compositions of experimental materials (mass%).

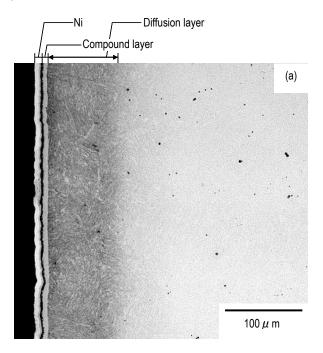
Steel	С	Si	Mn	Cr	Мо	V
A	0.39	0.21	0.59	6.01	< 0.01	< 0.01
В	0.40	0.20	0.60	2.99	< 0.01	< 0.01
С	0.40	0.20	0.60	1.00	< 0.01	< 0.01

TEM 観察用試験片とした. TEM は HITACHI H-9000NAR を使用し、加速電圧 300 kV で観察した.

3. 結果および考察

3. 1 窒化状態の確認

A鋼, B鋼の軟窒化後の光学顕微鏡写真を Fig.2 に示す. A鋼, B鋼は共に, 最表面の化合物層と拡散層を確認できる. 化合物層の厚さは, A鋼が約 7.3 μ m, B 鋼は約 8.4 μ m であり, 化合物層の厚さはクロム含有量の多い A 鋼



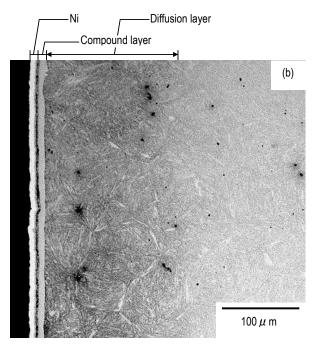


Fig.2. Optical micrographs of (a)Steel A and (b)Steel B nitrided at 823 K for 18 ks.

の方が薄い. 光学顕微鏡組織から判断される拡散層の厚さは、A 鋼で約 97 μ m、B 鋼で約 173 μ m である. 拡散層深さもクロム含有量の多い A 鋼の方が浅い.

EPMA で測定した窒素濃度分布を Fig.3 に示す. 窒素の拡散深さは、A 鋼では約 $100~\mu$ m、B 鋼では約 $150~\mu$ m であり、光学顕微鏡組織とほぼ一致している. EPMA による窒素濃度分布は光学顕微鏡での組織観察結果と同様に、クロム含有量の多い A 鋼の方が窒素の拡散深さが浅い. 拡散層の最表層部の窒素濃度は、A 鋼が 1.8~mass%、B 鋼が 1.0~mass% である.

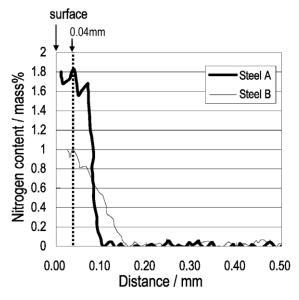


Fig.3. Hardness distribution of the nitrided layer.

A 鋼, B 鋼, C 鋼の窒化した表面から深さ $500~\mu\,\mathrm{m}$ までの硬さの分布を Fig.4 に示す。表面から $40~\mu\,\mathrm{m}$ 位置での硬さは A 鋼が $936~\mathrm{HV}$, B 鋼が $817~\mathrm{HV}$, C 鋼が $548~\mathrm{HV}$ である。すなわち,クロム含有量の増加に伴い,表層付近の硬度が上昇している。また,最表層部の硬さは B 鋼よりも A 鋼の方が高いため,硬さ分布と窒素濃度に相関があると考えられる。

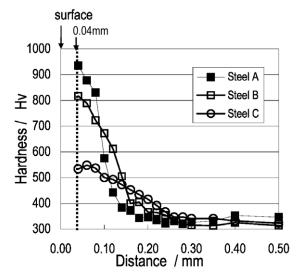
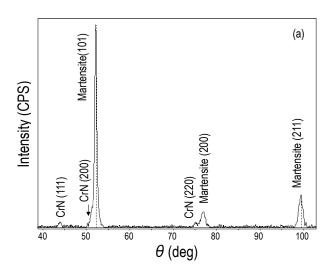


Fig.4. EPMA line analysis of the nitrided layer.

平岡らのは、化合物層から侵入した窒素が鋼中の合金 成分により窒化物を形成しながら内部に拡散するという メカニズムで窒化シミュレーションを行い、窒素濃度の 計算値と実測値がよく一致すると報告している. 窒化が このようなメカニズムで進行すると仮定すれば、クロム 添加量が多いA鋼の方が、表面部分ではより多くの窒化 物を生成できるため、窒素濃度が高くなる.一方、侵入 した窒素の多くを窒化物の生成に消費することにより, 内部へ拡散する窒素が減少するため、同一窒化条件のB 鋼に比べA鋼の拡散層深さが浅くなると考えられる.

3. 2 XRD 測定結果

拡散層 40 μ m 位置の XRD の測定結果を Fig.5 に示す. A鋼. B鋼ともにマトリックスのマルテンサイト回折波 と CrN の回折波を確認できる. B鋼では、A鋼に比べて CrN の回折強度は弱い傾向が認められる.



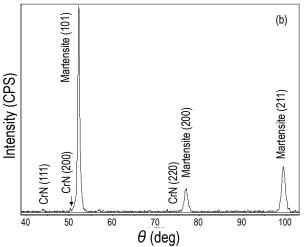


Fig.5. XRD patterns of (a)Steel A , (b)Steel B at 40 μ m from the surface

次に、マルテンサイトに窒素が固溶する場合の格子定 数への影響を検討した. A 鋼と B 鋼それぞれ, 窒化さ れていない部位と拡散層 40 μm 位置について、XRD の (110), (200), (211) の回折波を用いて格子定数を求めた. Fig.6 に EPMA による表層から 40 μm 位置の窒素量、お よび窒化されていない部分の窒素量 0.05 mass% 以下に対 し、格子定数をプロットした. ここで、今回の供試材に は窒化による窒素だけでなく、炭素が 0.4 mass% 含まれ るため、炭素による格子定数への影響も考えられる。平 衡状態図計算ソフト・Thermo-Calc を使用し、焼戻し温度 873 Kでの供試材の固溶炭素量を計算した. 平衡状態では, 炭素はほぼ全て炭化物として存在し, 固溶炭素量は非常 に少ない. 今回の焼戻し温度や窒化条件で平衡状態に達 しているわけではないが、単純化するために固溶炭素量 は0 mass%と仮定した. 西山 n によれば格子定数の窒素 濃度依存性は Fig.6 中の実線で表される. 窒素が固溶して いると仮定すると、窒素濃度の増加に伴い実線付近まで 格子定数が大きくなる必要があるが、本実験の結果では 窒素濃度に関らず、格子定数は約2.870 Åで一定である. この結果は先に紹介した SKD61 の窒化についての調査結 果と異なる. その原因として, 窒化条件や供試材が異な ることによる可能性が考えられるが、詳細は不明である. 一方, 本実験によりクロムの添加の影響について調査し た結果では、拡散層内の窒素の固溶はあまり認められず、 次節でも述べるように窒素の大半は CrN を形成している と考えられる.

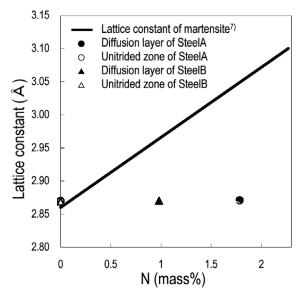


Fig.6. Nitrogen dependence of lattice constant of martensite.

3. 3 TEM 観察結果

823 K で 18 ks 軟窒化した A 鋼の拡散層 40 μ m 位置の明視野像を Fig.7 に示す. マルテンサイト組織中に,幅が 1 nm 程度,長さが 10 nm 程度の板状の析出物が確認できる. Fig.7 の明視野像に相当する電子線回折図形を Fig.8 に示す. 電子線回折図形では回折強度の強いマルテンサイト組織と,強度の弱い析出物の 2 種類の回折波が確認できる. また,Fig.8 で見られた析出物の回折波が確認できる. また,Fig.8 で見られた析出物の回折波が面間隔を計算した結果と B1 構造の CrN(a=4.140 Å)の面間隔を Table 2 に示す. Table 2 から,Fig.8 の析出物の面間隔は CrN と一致する. Fig.9 (a),(b) にそれぞれマルテンサイト [020] 入射で計算した回折図形と CrN [220] 入射で計算した回折図形を示す.Fig.9(b) は CrN [220] 軸で 90 。回転させた 2 種類の回折波を重ねたものである.Fig.9(c) はマルテンサイトと CrN の回折図形を重ねたものであり,これは Fig.8 に示した電子線回折図形と一

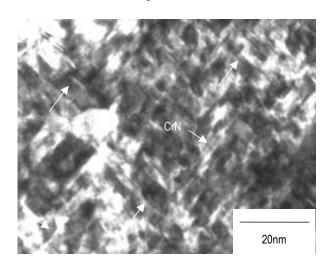


Fig.7. TEM bright field image in the diffusion layer : Steel A at 40 $\,\mu$ m from the surface.

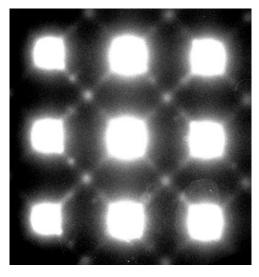


Fig.8. Electron diffraction pattern of the diffusion layer : Steel A.

Table 2. Identification result of CrN by TEM diffraction and the JCPDS card.

Measured value	JCPDS CrN (No.11-0065)						
d(Å)	(hkl)	d(Å)	I(f)				
2.402	(111)	2.394	80				
2.096	(200)	2.068	100				
1.454	(220)	1.463	80				
1.255	(311)	1.249	60				

致する. また、Fig.9 (c) 内の×は、マルテンサイトの回 折波が CrN で多重散乱することによって現れる回折波を 表している. Fig.8 で見られた弱いストリーク状の回折波 はこれにより説明できる. また、Fig.9(c) 内の \triangle は Fes.O4の(220)回折波と考えられる. これは TEM 試料作製中 に試料表面が酸化したためと考えられる.

また、A 鋼の拡散層 40 μ m 位置で Fig.7 と異なる場所 の明視野像と電子線回折図形を Fig.10 に示す。 Fig.10 か

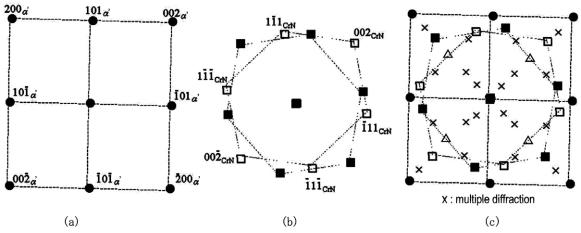
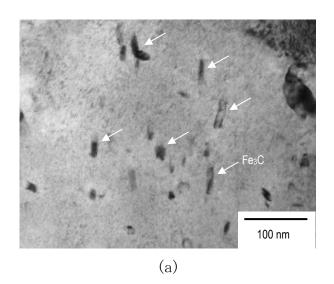


Fig.9. (a) [010] a^{\cdot} zone axis, (b) [110]_{CrN} zone axis, (c) the calculated diffraction pattern.



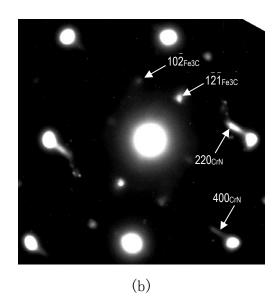
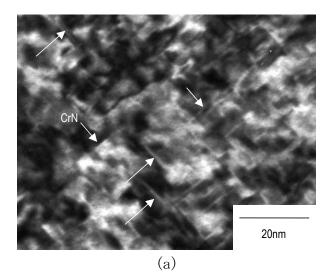


Fig.10. (a)TEM bright field image and (b)electron diffraction patterns in the diffusion layer : Steel A at 40 $\,\mu$ m from the surface.

ら、マルテンサイトラス内に Fe₃C を確認した.一方、CrC や Cr₇C₃ などのクロム炭化物は本実験では確認できなかった.

ここで CrN はマルテンサイトに対して $(002)_{CrN}/(002)_{V}$ ルテンサイト、 $[220]_{CrN}//[020]_{V}$ ルテンサイト、 $[220]_{CrN}//[020]_{V}$ ルテンサイトとなっていることがわかる.この方位関係は,Baker-Nutting の方位関係 8 と一致する.この場合,析出物は母材に対して 3 種類の方位を持って析出することが知られている.Fig.7 のようにマルテンサイト $[020]_{CrN}$ 方位から観察した場合,今回確認できた直行する 2 種類の線状のものの他に平面状の CrN が存在すると考えられる.しかし平面状の CrN の $(002)_{CrN}$ 回折波はマルテンサイト(101)回折波の位置とほぼ一致するため区別できなかった.



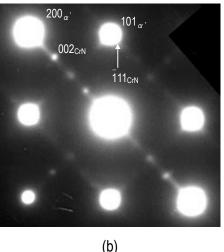
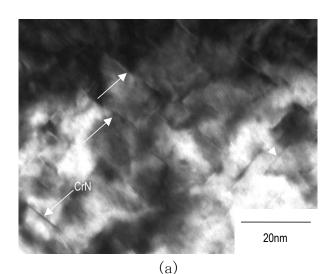


Fig.11. (a)TEM bright field image and (b)electron diffraction patterns in the diffusion layer : Steel B at 40 $\,\mu$ m from the surface.

823 K で 18 ks ガス軟窒化した B 鋼の拡散層 40 μ m 位置の明視野像と電子線回折図形を Fig.11 に示す。A 鋼同様に拡散層中のマルテンサイト内に 2 種類の方位の CrN の析出を確認し、CrN がマルテンサイトと Baker-Nutting の方位関係を持つことが確認できる。また、CrN のサイズは A 鋼と比較して大きな違いが認められないものの、析出量は A 鋼より B 鋼の方が少ない傾向が認められる。

823 K で 36 ks 塩浴軟窒化した C 鋼の拡散層 40 μ m 位置の明視野像と電子線回折図形を Fig.12 に示す。ガス軟窒化した A 鋼,B 鋼と同様に拡散層中に CrN がマルテンサイトと Baker-Nutting の方位関係を持って析出している。すなわち,ガス軟窒化で見られたように塩浴軟窒化でもCrN が確認できる。ここで CrN のサイズを A 鋼,B 鋼と比較すると,幅が 1 nm 程度,長さが 10 nm 程度で,いずれもほぼ同じであるが,CrN の析出量は C 鋼が最も少なくクロム含有量が少ないほど減少する傾向が認められる.



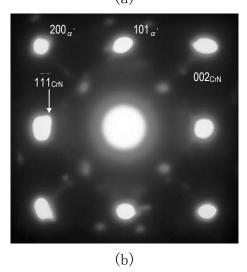


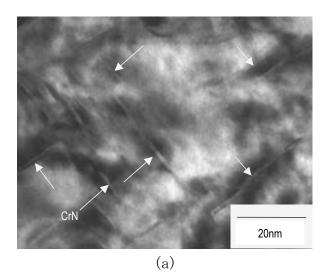
Fig.12. (a)TEM bright field image and (b)electron diffraction patterns in the diffusion layer : Steel C at 40 μ m from the surface.

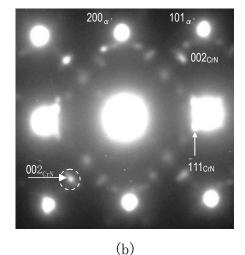
B 鋼の拡散層 $100~\mu$ m 位置の明視野像と電子線回折図形を Fig.13(a)(b) に示す。また Fig.13(b) 内の矢印で示した $CrN(00\overline{2})$ 回折波を用いて撮影した暗視野像を Fig.13(c) に示す。暗視野像で確認された析出物の位置,大きさは明視野像のそれと一致している。 Fig.11 に示した B 鋼の拡散層 $40~\mu$ m 位置の明視野像と比較してサイズに大きな相違はないが,析出量は少ない傾向にある。

以上、TEM 観察により拡散層のCrN の析出形態についてクロム含有量および拡散層深さの影響を調査した結果、クロム含有量の増加および表面に近いほど、CrN の析出量が増加する傾向が定性的に認められた。CrN の析出量の変化は、拡散層内に侵入した窒素のほとんどがCrN を生成すると仮定すれば、窒素濃度の変化に伴いCrN の析出量が変化すると考えられる。そのため、クロム含有量の増加によってCrN の析出量が増加したと考えられる。一方、表面からの距離が遠い部位では窒素が不足し、CrN の析出量が減少したと考えられる。この考えは、前

述の平岡らの窒化メカニズムと一致する.

一方、クロム含有量および拡散層深さに関らず CrN の整合析出が認められ、 Cr_2N や Cr 炭化物、Fe 窒化物は今回の調査では認められなかった。





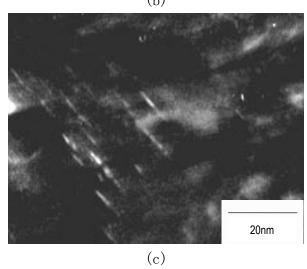


Fig.13. (a)TEM bright field image,(b)diffraction pattern,(c)dark field image of $(00\overline{2})_{CrN}$: Steel B at 100 μ m from the surface.

4. 結 論

窒化による強化機構へのクロムの影響を明確にするため、SKD61 から窒化現象に影響を及ぼすシリコン、モリブデン、バナジウムを低減した Fe-0.4 %C-0.3 %Si-0.6 %Mn-Cr を実用的な条件で軟窒化し、拡散層内の窒素の存在形態を XRD 測定および TEM 観察により調査した、ガス軟窒化、塩浴軟窒化の窒化方法、およびクロム添加量に関らず、拡散層内の CrN の形成を XRD と TEM の両手法により確認した。析出した CrN は B1 構造であり、マルテンサイト組織と Baker-Nutting の方位関係を持つ整合析出であることを確認した。

今回軟窒化した6%Crの供試材では、最表面付近の窒素濃度は1.8 mass%であった。この部位のXRDによる格子定数測定結果と軟窒化されていない部位のそれとを比較した結果、窒素量に応じた格子定数の増加はあまり認められなかった。これらの結果から、本実験で用いたFe-Si-Mn-Cr鋼において、軟窒化処理で侵入した窒素の大半はクロムと反応しCrNを形成して析出強化として寄与し、固溶強化の効果は小さいと考えられる。また、クロム添加量の増加に伴い、表面に近いほど拡散層中のCrNの析出量が定性的に増加する傾向が認められたことから、クロム添加量の増加に伴う表面硬度の上昇および表面窒素濃度の上昇の要因としてCrNの析出量に相関があるものと推定される。

(文献)

- 1) 鈴木信一, 内藤賢一郎: 鉄と鋼, 81 (1995), 49.
- 2)海野正英,瀬羅知暁,岡田康孝,椿野晴繁:鉄と鋼,90 (2004), 52.
- 3) M.Sennour, P.H.Jouneau and C.Esnouf: J.Mater.Sci., 39 (2004), 4521.
- 4) B.Mortimer, P.Grieveson and K.H.Jack:Scandinavian Journal of Metallurgy, 1(1972), 203.
- 5) G.Miyamoto, A.Yonemoto, Y.Tanaka, T.Fukuhara and T.Maki:Acta.Metall., 54 (2006), 4771.
- 6) 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼, 78 (2007), 307.
- 7) 西山善次: マルテンサイト変態 基本編, 14.
- 8) Baker.R.G, Nutting.J: Precipitation processes in steels. I.S.I. special report, 64 (1959).