

論説



Paper

熱間工具鋼の軟窒化後窒素濃度分布に及ぼす合金元素の影響

平岡 泰^{*1}, 井上幸一郎^{*2}

Effect of Alloy Elements on Nitrogen Distribution of Hot-Work Tool Steel after Nitrocarburiding

Yasushi Hiraoka and Koichiro Inoue

Synopsis

Nitriding is widely applied to hot-work tool steel to improve the thermal fatigue, corrosion, and tribological properties. For improvement in life of hot-work tool steel, it is important to give the optimal thickness of compound layer and diffusion zone. Therefore, influence of alloying elements on nitrogen concentration distribution in diffusion layer after nitrocarburiding was investigated in this study. Steels that added silicon, nickel, chromium, molybdenum, vanadium, tungsten and cobalt based on JIS-S40C were nitrocarburized at 823 K for 18 ks. After this, the nitrogen concentration of these steels were measured. The diffusion simulation that considered kinetics of nitride precipitation was examined, and the influence of the alloy element was arranged by reactive speed constant K that decided the generation speed of nitride. This simulation can forecast the nitrogen concentration distribution in the diffusion layer after nitrocarburiding at the nitriding temperature and the time in hot-work tool steel.

1. 緒 言

代表的な鋼の表面硬化処理には浸炭、窒化、高周波焼入れ処理があり、耐摩耗性や疲労強度の改善を目的にこれらの処理が適用されている。なかでも窒化は、 A_1 変態点以下での処理であるため、熱処理歪みが少なく熱間鍛造型やダイカスト金型の耐摩耗性、耐ヒートチェック性、耐アルミ溶損性を改善する処理として多用されている^{1)~3)}。これら金型に適用される窒化処理はガス軟窒化処理、塩浴窒化処理、プラズマ窒化処理などの種類がある。ガス軟窒化処理や塩浴窒化処理は鋼材表面に 10 μm 程度の化合物層が形成され、内部には窒素が固溶拡散した拡散層が形成される。一方、プラズマ窒化処理は、化合物層が生成しにくい処理であり PVD 処理の下地処理などに使われている⁴⁾。

熱間金型の窒化条件は適用される金型の負荷環境により最適化がなされている。たとえば、ダイカスト金型で

は、窒化後の最表面に形成される化合物層は溶融アルミとの反応が起こり難いため耐溶損特性を向上させる。また拡散層も母材に比べて耐溶損特性向上に効果があるため、耐溶損性向上には拡散層も深い方が有利である。一方、耐ヒートクラック性は硬くて脆い拡散層が深いと、発生するクラックも深くなり、金型の剥離や大割れが生じる。そこで浅い窒化処理を行い微細なクラックを多数発生させ、その応力分散効果によって金型の寿命を向上させた報告がみられる^{1), 2)}。

金型用の材料は主として JIS 鋼が多いが、各鋼材メーカーは JIS 鋼以外にも種々の金型用鋼を開発している⁵⁾。化合物層および拡散層の厚さはこうした金型材料の合金成分によっても変化する。このため金型の性能は金型用鋼の種類と窒化条件の組み合わせによって決まり、負荷環境に合わせて用いる鋼種に最適な窒化条件を選択する必要がある。

しかしながら、熱間工具鋼の窒化特性の予測技術はい

2007 年 9 月 18 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Reserch & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Reserch & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

まだ確立されていない。最近では、バネ鋼⁶⁾、中炭素構造用鋼⁷⁾など特定の低合金鋼における窒化特性予測技術についての報告はある。これらの報告では拡散層の窒素濃度分布を誤差関数で近似している。しかしながら、熱間工具鋼のような高合金鋼では拡散層の窒素濃度分布が誤差関数で近似できないためこれらの手法は適用できない。

そこで本研究では、Fe-C-M(Si, Cr, Mo, V, W) 合金にガス軟窒化処理したときの合金元素の影響を、窒化物析出の kinetics を考慮した拡散モデルにより解析し、熱間工具鋼の軟窒化後拡散層窒素濃度分布を予測する技術開発を行ったので報告する。

2. 実験方法

JIS-S40C を基本鋼種として Si, Ni, Cr, Mo, V, W, Co の 7 元素を系統的に変化させた Table 1 に示す組成の合金を真空高周波誘導炉で溶解し 30 kg の鋼塊を作製した。これらの鋼塊を 1473 K で 42 mm × 42 mm の角材に鍛造した後、1/4 高さ位置より 10.5 mm 角 × 50 mm の試験片を切り出した。この角柱を熱間工具鋼の一般的な焼入れ温度である 1303 K の温度で 1.8 ks 保持した後に油冷し、873 K × 3.6 ks で 2 回焼戻した。熱力学計算ソフト Thermo-Calc で計算した状態図から、焼入れ温度 1303 K は 0.5 ~ 1 mass%V 添加した Steel J, K は γ と MC 炭化物の 2 相域、また 6 mass%W 添加した Steel M は γ と M_6C 炭化物の 2 相域であり、その他鋼種についてはすべて γ 単相域である。また、焼戻し温度の 873 K では各鋼種とも合金炭化物やセメンタイトが生成する。焼入・焼戻し処理後、表面を 0.5 mm 研削した後に、ガス軟窒化または塩浴窒化処理に供した。窒化処理条件は、823 K で 18 ks 保持後油冷である。ガス軟窒化のガス雰囲気は $NH_3:N_2$:

$CO_2=80:16:4$ (vol.%) で実施した。化合物層と拡散層の成長は、窒化時間、温度、雰囲気中の窒素ポテンシャル、供試材の成分によって決定する。ここでは拡散層深さへの合金元素の影響を調査するため、十分に窒素ポテンシャルが高い条件を選定した。すなわち窒化直後に化合物層が生成され、生成した化合物層から常に十分な量の窒素が内部へ供給され、境界条件として雰囲気中の窒素ポテンシャルの影響を考慮する必要がない条件で窒化を行った。実際には 0.6 ks ガス軟窒化処理後に表面に化合物層がついているか否かを供試材の断面を光学顕微鏡観察して窒化条件を決定した。

ガス軟窒化後、10 mm 角 × 50 mm 長さの試験片中央部から横断面で切り出し、光学顕微鏡組織観察、ビッカース硬度計による硬さ分布測定、EPMA による窒素濃度分

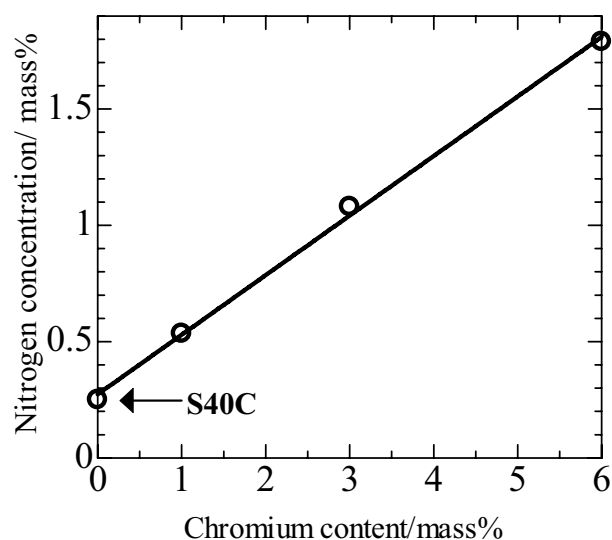


Fig.1. Relationship between chromium content and nitrogen concentration of the foil after nitrocarburizing.

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

	C	Si	Ni	Cr	Mo	V	W	Co
Steel A	0.4	0.01	0.1	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel B	0.4	0.2	0.1	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel C	0.4	0.99	0.1	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel D	0.4	0.2	1	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel E	0.4	0.2	3	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel F	0.4	0.2	0.1	2.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel G	0.39	0.21	0.1	6.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Steel H	0.4	0.2	0.1	0.05	1.49	<0.01	<0.01	<0.01
Steel I	0.4	0.2	0.1	0.06	3	<0.01	<0.01	<0.01
Steel J	0.39	0.2	0.1	0.06	0.01	0.5	<0.01	<0.01
Steel K	0.39	0.2	0.1	0.06	<0.01	0.98	<0.01	<0.01
Steel L	0.39	0.2	0.1	0.05	<0.01	<0.01	2.99	<0.01
Steel M	0.4	0.2	0.1	0.05	<0.01	<0.01	6.09	<0.01
Steel N	0.4	0.2	0.11	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	3.08
Steel O	0.4	0.2	0.11	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	6.05

布測定を実施した。EPMAによる窒素濃度の測定は、検量線法により求めた。いくつかの供試材で厚さ0.1 mm程度の薄膜を作成し、化合物層が生成しない条件で試料断面内の窒素濃度が飽和するまで窒化処理した。この薄膜全体の窒素濃度を熱伝導度法による酸素・窒素ガス分析装置とEPMAにより測定し、検量線を作製した。例としてFig.1はS40CにCr添加量を変えたときの薄膜全体の窒素濃度とCr添加量の関係である。Cr添加量の増減により窒化後の窒素濃度を変えたサンプルを作成することができる。これはCrなどの合金元素により微細な合金窒化物が析出し、添加量に応じて窒化後の窒素濃度が増加するためである。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡組織と硬さ分布

代表的な鋼種の光学顕微鏡組織をFig.2に示す。最表面はNiメッキ層である。いずれの鋼種も表面に15 μm 程度の化合物層が形成されており、ガス軟窒化処理における炉内雰囲気中の窒素ポテンシャルが十分に高いことがわかる。3 mass%, 6 mass%W添加したSteel L, Mは、塩浴窒化処理により行った結果であるが、これらの供試材も表面に十分な厚さの化合物層が生成されている。また、供試材は1303 Kの温度から油焼入れされ、873 Kで2回焼戻し処理された焼戻しマルテンサイト組織になっている。さらに、1303 KにおいてはV添加以外の供試材は、結晶粒成長を有効に抑える析出物がないため100 μm 程度に結晶粒粗大化がみられた。

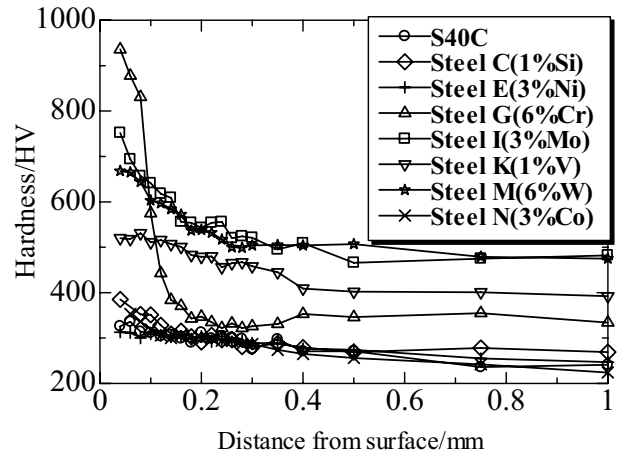


Fig.3. Hardness distribution from surface.

代表的な鋼種の硬さ分布例をFig.3に示す。S40Cに対し、Cr, Mo, V, Wの添加によって表面の硬度が増加していることがわかる。Siもわずかなではあるが、表面硬度を増加させている。一方、これらの元素は拡散層深さを低減させる傾向がみられる。Ni, Coについてはそのような傾向がみられず、表面硬さ、拡散層深さ共にS40Cと同等であった。Si, Cr, Mo, V, Wは窒化物を形成する元素であり、拡散層の成長はこうした窒化物形成元素と窒素との反応により律速されている可能性が考えられる。

3.2 供試材の窒素濃度分布

S40Cの拡散層窒素濃度分布をEPMAにより測定した結果をFig.4に示す。EPMAで測定した分析値の変動が大きい。これらの窒素濃度の変動は拡散層中の窒化物や

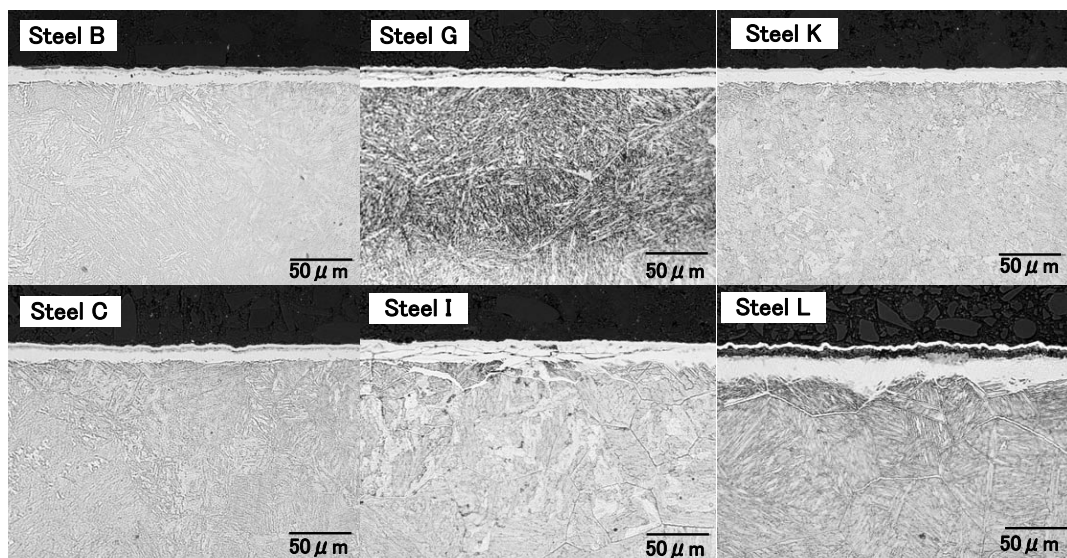


Fig.2. Microstructure of specimens.

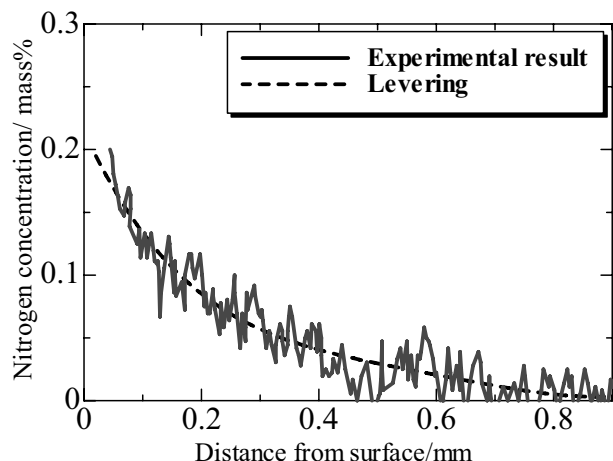


Fig.4. Leveling of nitrogen concentration distribution by least square method in S40C steel.

炭化物の存在などミクロ的な組織の不均一性によるものと思われるが、解析には各部位の平均的な窒素濃度が必要であるため、拡散層内の窒素濃度分布を最小二乗法により多項式に近似して解析に用いた。また、各鋼種とも比較のため S40C の結果をあわせて示した。得られた各鋼種の窒素濃度分布を Fig.5 に示す。表面には化合物層があり、最表面の窒素濃度は著しく高くなる傾向があったため、化合物層厚さから約 1.5 倍長さ部分の窒素濃度は除去して解析に用いた。光学顕微鏡観察より測定した化合物層厚さの値を Table 2 に示す。なお、化合物層厚さは、5 ～ 10 個所程度の異なる部位から平均値をとって

測定した。窒素濃度の最高値がもっとも高かったのは 6 mass%Cr 添加した Steel G であり、化合物層直下の表面近傍では窒素含有量が約 2 mass% であった。その他の供試材についても最表面近傍は 0.5 mass% 近く窒素を含む鋼種が多くみられる。表面の窒素濃度が高い鋼種は Si, Cr, Mo, V, W のような窒化物形成元素を添加した供試材である。一方、このような窒化物形成元素の添加により拡散層深さは浅くなる。Ni 添加した Steel D, E については窒素濃度分布は母材とほとんど変化がない。また、Co についても Ni と同様の傾向を示した。おそらく Ni, Co のような窒化物を形成しない元素は拡散層の窒素濃度分布に影響を及ぼさないと思われる。

4. 考 察

4.1 窒化シミュレーション

前節の合金鋼の EPMA から測定される窒素濃度の最高値、すなわち拡散層の最表面近傍は窒素濃度が非常に高く、 α 鉄中の窒素固溶限⁹⁾を大きく超えている。本供試材のように Cr などの窒化物形成元素が添加された場合、 α 鉄中の窒素固溶量は低下する⁹⁾。このため合金元素は窒化物を生成し、全体の窒素濃度が高くなっていると考えるのが妥当と思われる。また、本供試材のいくつかを用いて表層から 50 μ m 位置の拡散層を TEM で観察した結果¹⁰⁾、3 mass%、6 mass%Cr 添加した Steel F, G では CrN

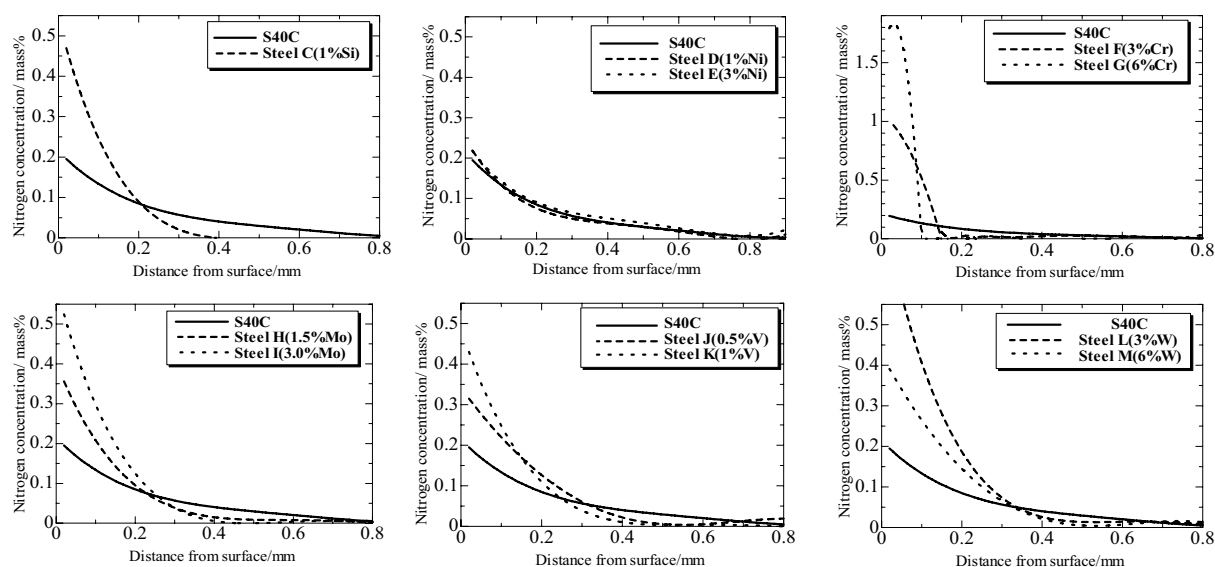


Fig.5. Nitrogen concentration distribution after nitrocarburizing at 823 K for 18 ks.

Table 2. Thickness of compound layer after nitrocarburizing at 823 K for 18 ks (μ m).

Steel B	Steel C	Steel F	Steel G	Steel H	Steel I	Steel J	Steel K	Steel L	Steel M
9.9	8.5	8.9	8.1	14.2	12.6	8.3	6.9	16.9	15.2

の析出が確認された。すべての鋼種で窒化物の生成は確認できていないが、Steel F, Gの結果から、拡散層には微細な窒化物が析出していると考え、窒素濃度分布の予測モデルを検討した。その概略図を Fig.6 に示す。前述したように、本実験における表面状態は常に化合物層が生成しており、拡散層の成長における雰囲気中の窒素ポテンシャルの影響は無視できるものとする。拡散層の窒素濃度分布は次式に示す Fick の第2法則を差分法により数値解析した。

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで D は α 鉄中窒素の拡散定数、 t は時間、 C は窒素濃度、および x は深さ方向への距離を表す。また、拡散係数は次式⁸⁾に示す純鉄の値を用いた。

$$D = 6.6 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-9369.4}{T[K]}\right) \quad [m^2/sec] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで T は窒化温度を表す。さらに、時刻 $t = 0$ s において最表面に供給される窒素量は、拡散層最表面でその場に存在し得る合金元素がすべて窒化物を形成したと仮定したときの最大窒素量と α 鉄中への最大固溶量の和がいったん供給されるものとした。考慮した窒化物は、TEM 観察の結果より Cr に関しては、CrN が、他の Si, Mo, V, W については、Fe-M2 元

系の研究報告を参考にそれぞれ Si_3N_4 ^{11)~13)}, Mo_2N ^{14),15)}, VN ¹⁶⁾, WN ¹⁷⁾ を形成するとした。また多元系における α 鉄中の最大窒素固溶量は、熱力学的研究例が少なく¹⁸⁾ 不明であるため、次式⁸⁾に示す純鉄の値を使った。

$$C_N(x=0) = 12.3 \exp\left(\frac{-4175.9}{T[K]}\right) \quad [mass\%] \quad \dots\dots\dots (3)$$

Fig.7 に具体的な計算方法の概略図を示す。まず $t=0$ s で最表面にいったん固溶した窒素は (a)、次の時刻 $t=t1(dt)$ s 後にはすべての合金元素と一気に窒化物を形成するのではなく、ある析出速度をもって析出し、一度析出した窒化物はその場に固定されその後の析出や拡散に関与し

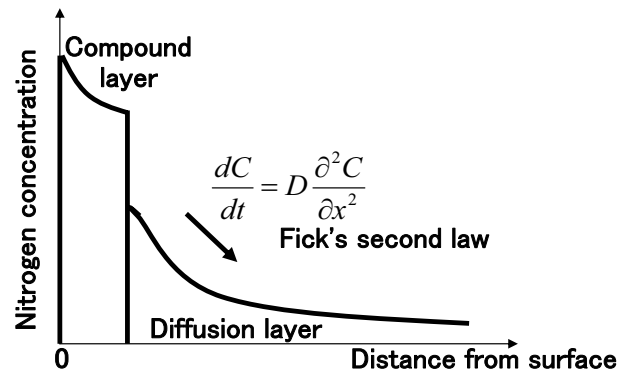


Fig.6. Schematic of nitrogen concentration distribution after nitrocarburizing.

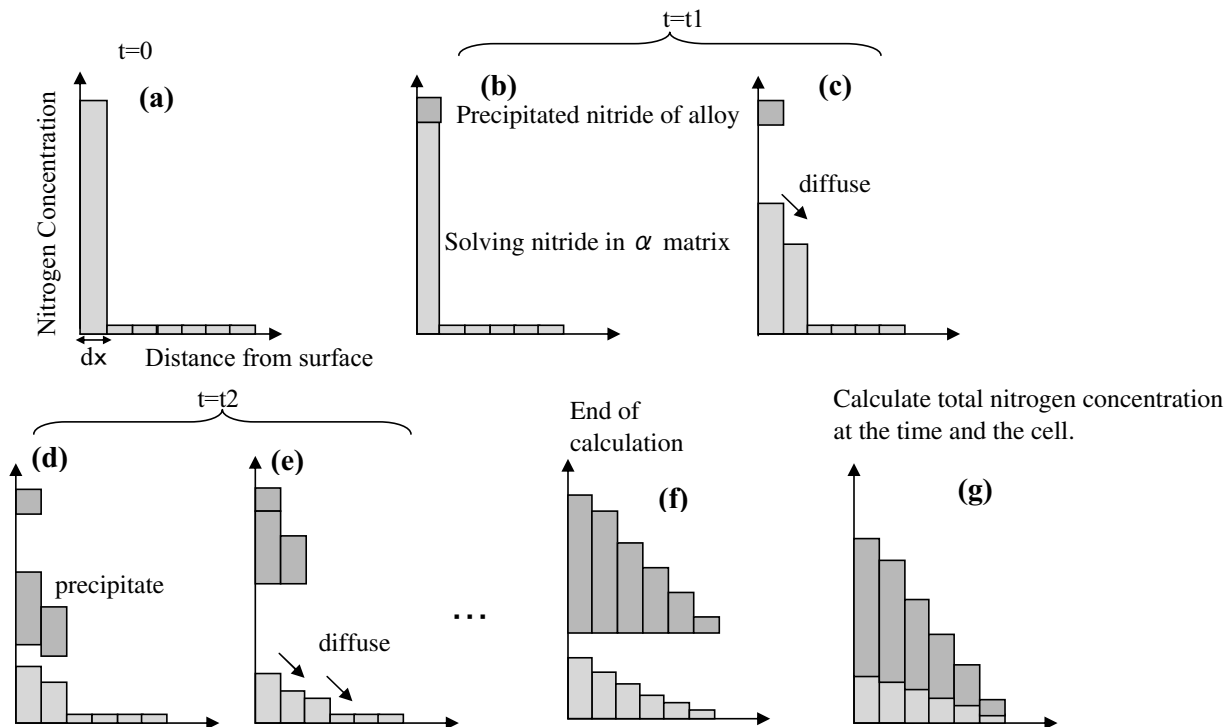


Fig.7. Schematic of the mechanism of nitrogen diffusion and nitride precipitation in nitrocarburizing.

ないとする (b). また, 残りの窒素はその場に固溶しているものとして次のセルへ拡散していくものとする (c). このときの窒化物の析出速度は村上ら¹⁹⁾が報告した次式を用いて計算した.

$$\rho_{MeN} \frac{\partial V_{MeN}(t, x)}{\partial t} = K [C_N(t, x) \cdot C_{Me}(t, x)]^n \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで ρ_{MeN} は窒化物の密度, V_{MeN} は窒化物の体積, K は反応速度定数, および C_N , C_{Me} は α 鉄中の固溶窒素, α 鉄中の固溶合金元素量である. この式に従えば, 窒化物の生成速度は, 反応物の合金元素と窒素濃度の積に対する n 次式に反応速度定数 K をかけたもので与えられる. また, ここでは $n=1$ として計算した. さらに時刻 $t=t_2$ ($2dt$) s においては第2セルからも析出が起こり (d), 残った元素は内部へ拡散する (e) という計算を目的の窒化時間まで各セルにおいて順次繰り返す (f). そして, 最終的な窒素濃度は, 窒化物を形成した分の窒素濃度と α 鉄中に固溶した窒素濃度を足すことにより全体の窒素濃度分布とした (g).

4.2 シミュレーション適用結果

前節のシミュレーション手法を用いて熱間工具鋼の拡散層成長を予測するにあたり, 式(4)の各元素における反応速度定数 K の値を求めた. Fig.8 は 3 mass%Cr 添加した Steel F についての窒素濃度分布計算結果例である. 村上ら¹⁹⁾が説明するように, 反応速度定数 K が低い ($\sim 2.3 \times 10^9 \mu\text{m}^3/\text{mol/s}$) 場合, 全窒素濃度プロファイルは平坦で, 窒化物体積率も少ない. これは供給された窒素が Cr と反応することなく, 鋼材内部へと拡散することを意味する. また, K の値を増加させると窒化物の体積率が増加すると共に, 全窒素濃度プロファイルの分布が上に凸の形状を示し, 拡散層終端部では急激に窒素濃度が低下

する. このように K の値を増減させて, 実測値と計算値の差分の2乗和が最も小さくなるように K の値を定めた.

Fig.9 は各鋼種について計算した結果である. Steel H のように鋼種によっては, 拡散層最表面で計算結果と実測値が一致していないものもあるが, 多くの供試材で実測値とよく一致した計算結果が得られた. また, Steel H でも表面から 0.1 mm より深い位置での窒素濃度の計算値は実測値と良く一致している.

Fig.10 に各元素の添加量と反応速度定数の関係を示す. Cr 以外の合金元素は今回調査した組成範囲内ではほぼ一定の反応速度定数を示すのに対して Cr はその添加量が増加すると反応速度定数も増加し, 3 mass% 以上では急激に大きくなる. 現在のところ Cr の反応速度定数が添加量により変化する理由は明確でない. その理由として Cr 添加量の違いにより窒化物の種類や析出挙動が異なることが考えられる. しかしながら, 3 mass%, 6 mass%Cr 添加した Steel F, G や 1 mass%Cr 添加した鋼の拡散層を TEM

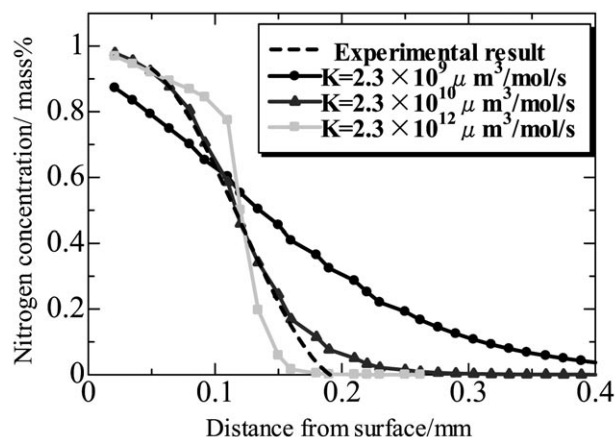


Fig.8. Experimental results after nitrocarburizing at 823 K for 18 ks in steel F.

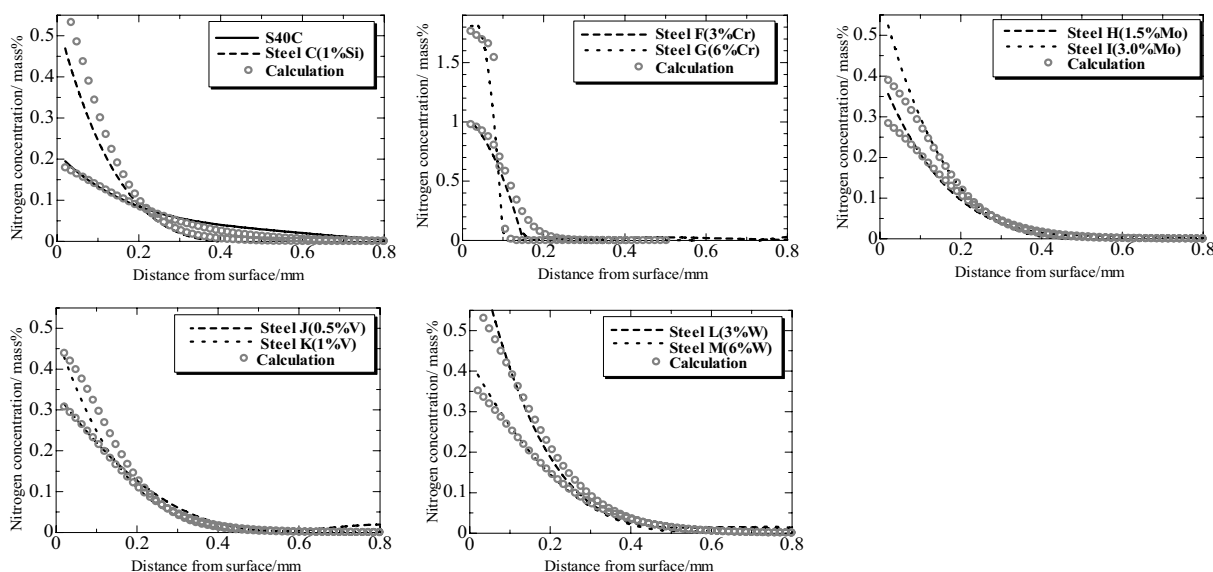


Fig.9. Experimental and calculation results of diffusion layer after nitrocarburizing at 823 K for 18 ks.

により観察した結果、析出物はいずれも CrN であり、その析出形態に大きな違いはみられず¹⁰⁾、Cr 添加量による窒化物の種類や析出状態の変化では説明することができない。Cr 添加量により反応速度定数が変化する原因については今後の検討が必要である。

こうして得られた各合金元素の反応速度定数を用いて、複数の窒化物生成元素が添加されている実用鋼へ適用が可能であれば工業的には極めて有効である。そこで実用鋼適用を以下に検討した。

単一元素を添加した場合と異なる点は、複数の合金元素がどのように窒化物を形成するかである。ここでは簡単に窒化物の生成傾向の強い順に順次析出すると仮定した。Fig.11 にその模式図を示す。すなわち、窒化物生成傾向の強い元素から順番に固溶状態の窒素から式 (4) にしたがってその時間における窒化物形成反応が起こるものとする。この仮定をもとに Table 3 に示す組成の熱間工具鋼についてガス軟窒化処理したときの窒素濃度分布の実験値と比較を試みた。Steel P は JIS-SKD61、また Steel Q は JIS-SKD7 改良鋼、また Steel R はマトリックスハイスである。それぞれ Cr, Mo, V, W など、複数の窒化物形成元素が含まれており、添加量もそれぞれ異なる。計算結果との比較を Fig.12 に示す。異なった合金組成を有する熱間工具鋼においてもある程度の精度をもって窒素濃度分布が予測可能であることがわかった。

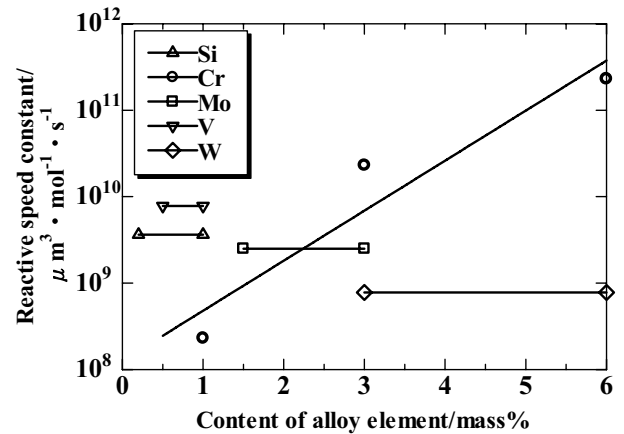


Fig.10. Relationship between content of alloy element and reactive speed constant.

5. 結 言

熱間工具鋼への適用を目的に、S40C をベースに、ガス軟窒化特性に及ぼす Si, Ni, Cr, Mo, V, W, Co を調査したところ以下の結論を得た。

- (1) ベース鋼に対し、Si, Cr, Mo, V, W といった窒化物形成元素の添加により軟窒化後の表面は硬化するが、硬化深さを低減する。一方、窒化物を形成しない Ni や Co は表面硬さや硬化深さにほとんど影響なくその影響がほとんどみられない。

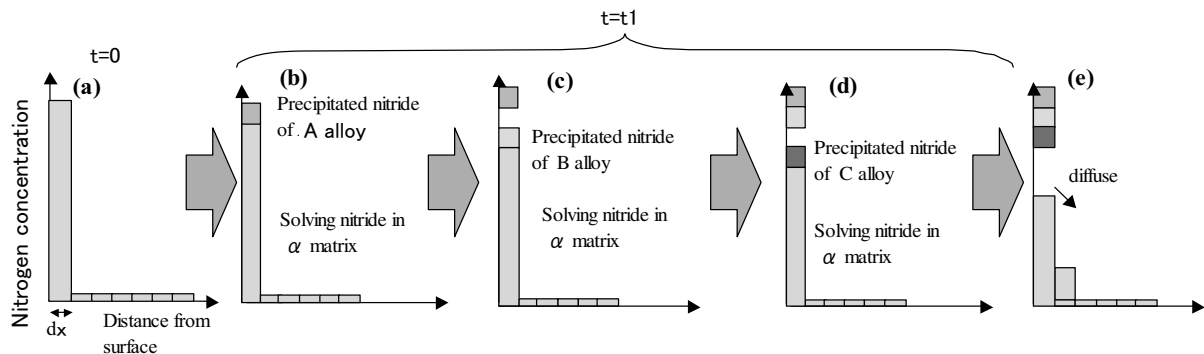


Fig.11. Schematic of the mechanism of nitrogen diffusion and nitride precipitation in hot-work tool steel in nitrocarburizing.

Table 3. Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Cr	Mo	V
Steel P	0.4	1	5.5	1.2	0.85
Steel Q	0.4	0.25	3	3	0.6
Steel R	0.6	0.3	4.2	2Mo+W=5	1.5

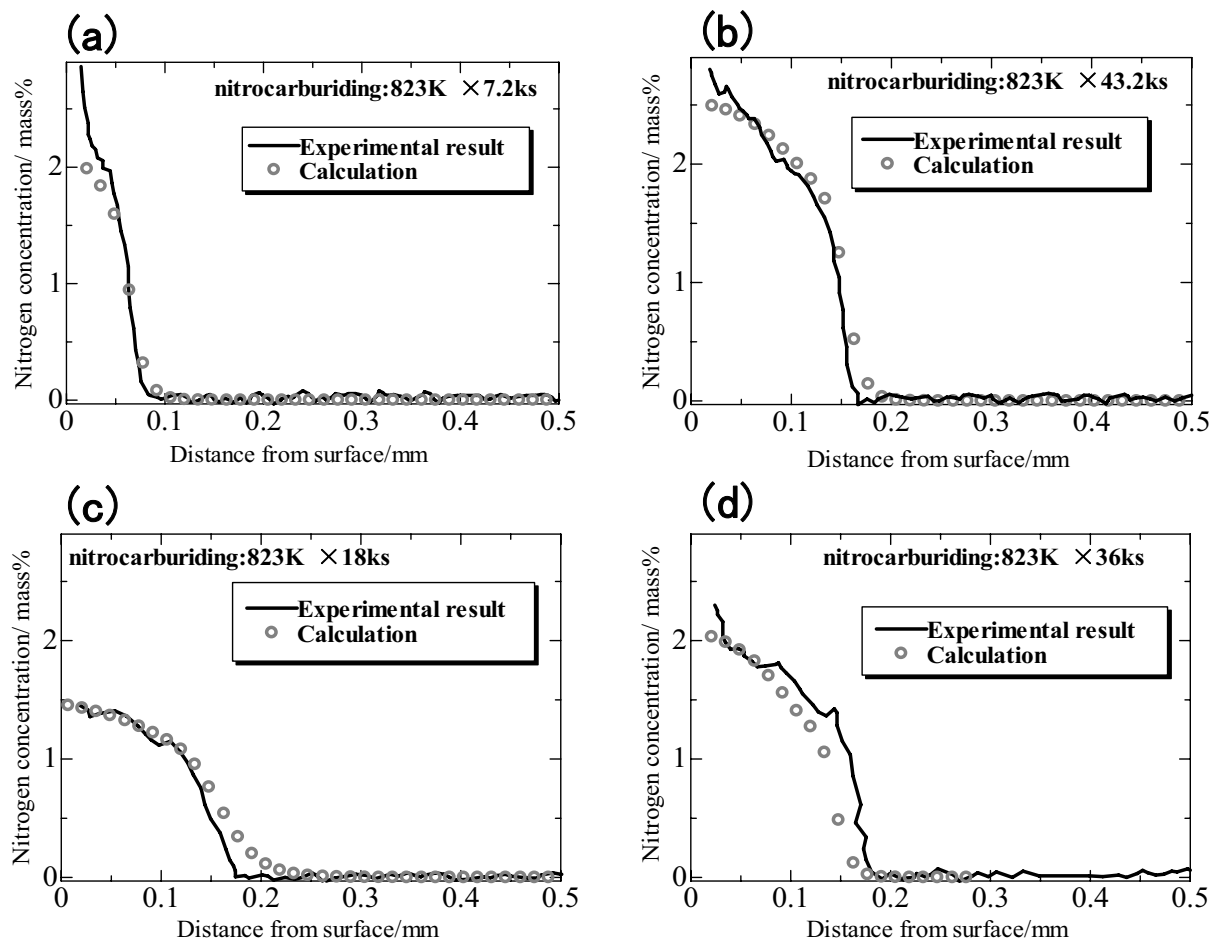


Fig.12. Calculation results of nitrogen concentration distribution after nitrocarburizing at 823 K. (a) Steel P, for 7.2 ks, (b) Steel P, for 43.2 ks, (c) Steel Q, for 18 ks, (d) Steel R, for 36 ks

- (2) EPMA の測定結果より Si, Cr, Mo, V, W といった窒化物形成元素の添加により軟窒化後の表面窒素濃度は増加する。また硬さと同様に深さは低減する。一方、窒化物を形成しない Ni は窒素濃度分布にほとんど影響を及ぼさない。Co についても同様と考えられる。
- (3) 窒素濃度分布は、合金窒化物の Kinetics を考慮した拡散シミュレーションより予測可能である。
- (4) 本シミュレーション手法は、Si, Ni, Cr, Mo, V, W, Co を含んだ熱間工具鋼に適用可能である。

(文 献)

- 1) 田村庸：'94 日本ダイカスト会議論文集，(1994)，29.
- 2) 長澤政幸，田村庸：日立金属技報，12 (1996)，55.
- 3) 本田弘之，塩田哲郎：型技術，20 (2005)，8，145.
- 4) 池永勝，鈴木秀人：熱処理，41 (2001)，6，305.
- 5) 並木邦夫：「はじめての金型材料」，工業調査会，(2006)，96.
- 6) 天野礼光，榊原隆之，脇田将見：ばね論文集，49 (2004)，15.
- 7) 井上幸一郎，松村康志：電気製鋼，75 (2004)，11.
- 8) A.Marciniak:Surface Engineering，1 (1985)，4，283.
- 9) 今井勇之進，増本健，坂本政紀：日本金属学会報，7(1968)，137.
- 10) 横井直樹，平岡泰，井上幸一郎：電気製鋼，78 (2007)，315.
- 11) 佐々木敏美，山田俊宏，河野顕臣，青柳正久：日本金属学会誌，41 (1977)，381.
- 12) 高瀬孝夫，中村康彦，高田良規：鋳物，46 (1973)，5，415.
- 13) V.A.Phillips，A.U.Seybolt：Transactions of the Metallurgical Society of AIME，242 (1968)，2415.
- 14) R.Wagner，S.S.Brenner:Acta Mater. 26 (1978)，197.
- 15) J.H.Driver，J.M.Papazian:Acta Mater. 21 (1973)，1139.
- 16) M.Pope，P.Grieverson，K.H.Jack：Scandinavian Journal of Metallurgy，2 (1973)，29.
- 17) A.Stephenson，P.Grieverson，K.H.Jack：Scandinavian Journal of Metallurgy，3 (1973)，39.
- 18) 細野博志，茶園和博，桑原秀行，市井一男，大石敏雄：日本金属学会誌，69 (2005)，775.
- 19) 村上浩二，西田典秀，長村光造，友田陽，鈴木徹也：まてりあ，45 (2006)，32.