

論説



Paper

中炭素鋼の軟窒化特性に及ぼす微量 Cu の影響

保母誠*, 高田勝典*

Effect of Small Amounts of Cu on Nitrocarburizing Characteristics for Medium-Carbon Steels

Makoto Hobo and Katsunori Takada

Synopsis

Copper, of which small amounts are usually contained in steel scraps, has been the target of the elimination from automotive or machine-grade carbon steels for a long time. However recently its effectiveness on steel's mechanical properties has been revealed and application to commercial products has begun.

In this paper, the effect of Cu up to 1.0 mass% on the nitrocarburizing characteristics for 0.35 mass% C steels has been studied.

(1) Mechanical properties of Cu-bearing samples showed Cu has an effect on the 0.2 % proof stresses both before and after nitrocarburizing treatment. This is possibly caused by the high increase of ferrite hardness for Cu-bearing samples even after nitrocarburizing.

(2) Compound layers of Cu-bearing steels are thinner than steels bearing less amounts of Cu. This phenomenon can be explained by the occurrence of an increasing of γ' (Fe_4N) phase in the compound layers of Cu-bearing steels because the rate of γ' layer formation is slower than that of ϵ ($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$) layer.

1. 緒 言

窒化・軟窒化処理は自動車用をはじめとする機械部品の表面硬化熱処理として広く用いられており、疲労強度、耐摩耗性および耐食性を改善し、オーステナイト変態を経ないため、熱処理後の歪みが浸炭に比べ小さいという特徴がある。また、浸炭の場合には通常の共析浸炭の場合、表層硬さはほぼ一定のものが得られるが、窒化では Cr, Al などの表面の硬化能が高い窒化物形成元素の含有量によって、得られる表層硬さが大きく変わる特徴もある¹⁾。

鋼の窒化には種々の方法²⁾があるが、代表的なものには比較的低温で長時間の処理が必要なガス窒化、化合物層が生成されない処理が可能なイオン窒化、窒素と同時に炭素も拡散させる軟窒化処理がある。軟窒化処理にはシアン系の塩浴を用いる塩浴窒化法(タフトライド)とアンモニア系と炭素を含むガス(炭化水素系, 炭酸系)を混合して

使うガス軟窒化とがあり、ガス軟窒化では排ガスがクリーンで特別な処理を必要としないため部品量産工程で広く適用されている³⁾。

鋼をガス軟窒化処理すると、表面に窒化物層(化合物層)が形成され、内部へ向かって窒素濃度に分布のある窒素拡散層が形成される。この窒化層(化合物層と窒素拡散層を合わせた層)の性質が材料の機械的特性を大きく左右する。

ガス窒化処理における窒化層の形成については、これまでに数多くの研究が行われてきたが、特に近年 Mittemeijer ら^{4)~7)}により表層のガス反応や窒化物形成反応の平衡論的および速度論的検討や窒化層中窒素の拡散係数に関する検討など、窒化層形成の解析に必要な種々のデータについて精力的に研究が行われた結果、窒化層形成の予測シミュレーションが可能なレベルになりつつある^{8), 9)}。

ガス軟窒化はその処理温度が 773 ~ 873 K の温度範囲で

2006 年 1 月 8 日受付

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

行われるのが一般的であるため、その処理温度を利用して、窒化以外の性能を付加する試みが近年行われている。その一例が ϵ -Cu の析出時効を利用する例で¹⁰⁾、Cu 添加鋼を窒化処理中に ϵ -Cu の析出硬化で材料内部を高強度化する技術である。

一方、Cu はスクラップ中にトランプエレメントとして存在し、これまで構造用鋼の世界では一部を除いて積極的に利用されてこなかったが、上記のような技術をはじめとして Cu を有効利用する技術の検討が始まっている^{11), 12)}。

窒化した機械部品の特性上重要となるのは表層部の窒化層の品質で、曲げ疲労強度の向上には硬度アップが有効である反面、あまり硬度が高くなると切欠感受性が高くなるため、シャフトのような窒化による微小な曲がりを矯正する部品ではそれが困難になる問題もある。

しかしながら Cu を含有する鋼の窒化特性については前述のような例を除いてこれまであまり報告されておらず、特に 1 mass % 以下の低濃度域での Cu が窒化特性に及ぼす影響についての報告例は見あたらない。そこで本研究では、炭素鋼の窒化特性に及ぼす微量 Cu の影響を硬さ変化および強度と化合物層生成挙動の観点から調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に供した材料は Table 1 に示すように、S35C ベースで Cu 量を変化させたシリーズ A と Cu の影響と比較する目的で Ni 量および Cu+Ni 量を変化させたシリーズ B、および Cu, Ni と同様にフェライト固溶強化元素と考えられる Si 量を変化させたシリーズ C である。材料は全て 50 kg の真空高周波誘導炉で溶製し、得られた鋼塊を 1523 K で 10.8 ks 加熱後 ϕ 70 mm に鍛造し、350 mm 長さに切断後 1473 K で 7.2 ks 加熱後 1223 K 以上を終止温度とする非調質鍛造を行い 40 × 40 mm のサイズに鍛伸後空冷した。この鍛伸材を切断加工し、試験片を各々作製した。

Table 1. Chemical composition of tested materials.
(mass%)

No.	C	Si	Mn	Cu	Ni
A1	0.36	0.1	0.7	0.10	0.10
A2	0.36	0.1	0.7	0.24	0.10
A3	0.37	0.1	0.6	0.50	0.10
B1	0.36	0.1	0.6	0.10	0.50
B2	0.36	0.1	0.7	0.10	1.00
B3	0.36	0.1	0.7	0.20	0.20
B4	0.36	0.1	0.7	0.50	0.50
B5	0.37	0.1	0.6	1.00	0.51
C1	0.36	0.5	0.7	0.20	0.20
C2	0.36	0.8	0.7	0.20	0.20
C3	0.36	1.0	0.7	0.20	0.20

2.2 軟窒化処理および内質調査

軟窒化処理についてはオリエンタルエン지니어リング(株)製の多目的雰囲気炉を用い、873 K において Table 2 のような条件で行った。

得られた軟窒化処理材については、窒化層に垂直方向に縦断に切断しマイクロサンプルを作製後、硬さ分布の測定とマイクロ組織の観察を行った。硬さ分布(窒化プロファイル)については Fig.1 に示すように、化合物層と拡散層の境目を基準とし、0.05 mm から 2.0 mm までの硬さ分布を荷重 2.94 N のピッカース硬度計で測定した。測定は 0.05 mm の最表層はバラツキが大きいので 5 点測定の平均値を、その他の位置は 2 点の平均値を採った。また化合物層およびフェライトまたはパーライト粒の硬さについては 0.98 N のマイクロピッカースで 10~15 点の測定値を平均した。

2.3 引張試験

2.1 項で作製した鍛伸材の長手方向から JIS4 号縮小(平行部径 8 mm)の引張試験片を作製し、軟窒化を行うものについては Table 2 の条件で 7.2 ks の軟窒化処理を行い、500 kN 引張試験機で引張速度一定の条件で引張試験を行った。引張強さ(TS)、0.2% 耐力(0.2%PS)、伸び(EL)、絞り(RA=(初期断面積-破断時断面積)/初期断面積×100)の各項目を N=2 で行い、それぞれ平均値を採った。

なお、以下の記述では軟窒化処理後の引張強さなどは TS^N のように右上に N の添え字を付けて表す。

2.4 軟窒化層のX線回折およびEPMA分析

2.1 項で作製した鍛伸材から厚さ 20 mm のサンプルを切出し、両面を Ra = 0.4 ~ 1.6 程度の機械加工面に仕上げ、Table 2 の条件で軟窒化処理した。得られたサンプルを表面から厚さ 2 mm にスライスし X 線回折に供した。処理時間を 7.2 ks と 18 ks の 2 水準にしたのは化合物層の厚さを変えるためと X 線回折では数~数十 μ m 内部まで X 線が浸透するため、化合物層があまり薄すぎると拡散層の情報まで検知してしまう恐れがあったからである。X 線回折はこれら化合物層厚さを変化させた表層側の軟窒化層および裏面の未軟窒化部の両側から実施した。

また、軟窒化層の成分は縦断面を EPMA で分析した。

Table 2. Nitrocarburizing conditions.

Experimental items	Conditions
Temperature (K)	873
Holding time (ks)	7.2 (tensile test) 7.2, 18 (X-ray diffraction)
Inlet Gas Composition (Vol. %)	NH ₃ :N ₂ :CO ₂ = 53 : 42 : 5
Inlet Gas Flow Rate (Nm ³ /h)	3.0
Cooling method	Oil bath (373 K)

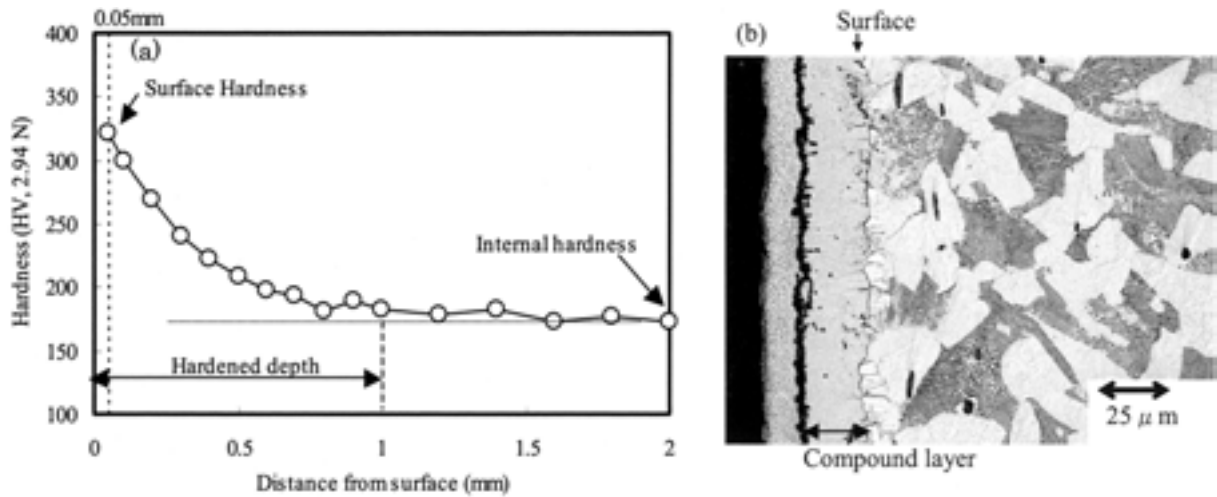


Fig. 1. (a) Hardness distribution and (b) microstructure of sample A1 after nitrocarburizing at 873 K.

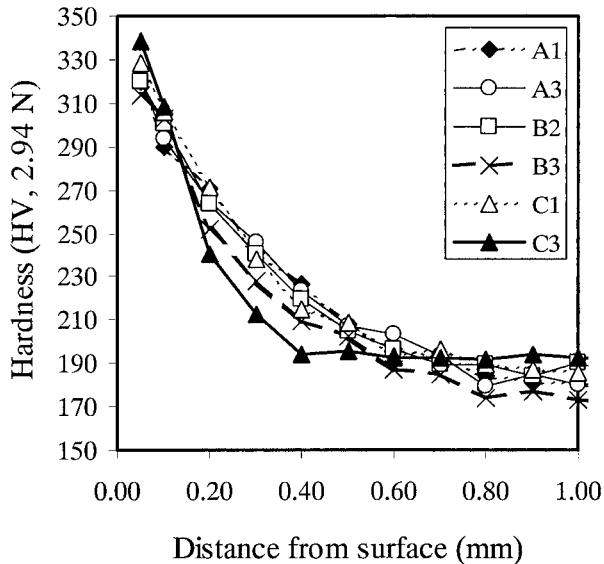


Fig. 2. Hardness distributions of typical samples.

3. 実験結果

3. 1 軟窒化後の組織と硬さ分布

A1 鋼の軟窒化後の表層縦断面のマイクロ組織と硬さ分布を Fig.1 に示す. Fig.1 のマイクロ写真は左側の最表層がニッケルメッキされており, その内側の 20 μm 程度の白色層が化合物層である. 図中に示すように以下特に断りのない場合, 表層硬さとは化合物層と拡散層の境界を基準とした 0.05 mm 深さの硬さを, 心部硬さとは 2.0 mm の硬さを意味する.

Fig.2 に代表的な 6 鋼種の硬さ分布を示す. また軟窒化後の表層硬さと心部硬さに及ぼす元素の影響を Fig.3 に示す.

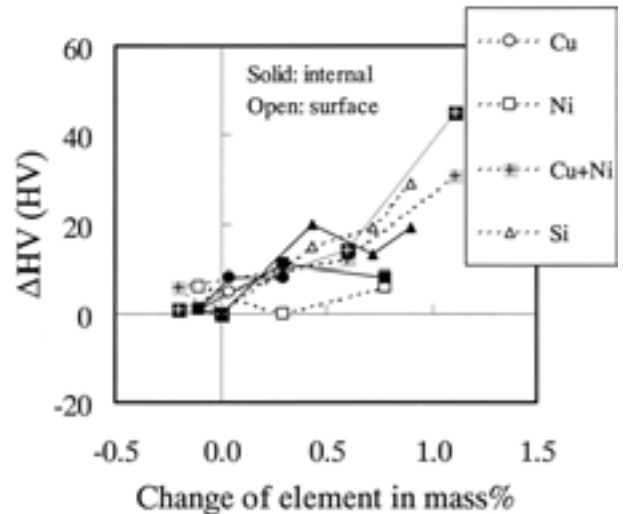


Fig. 3. Influence of alloying elements on the surface and internal hardness after nitrocarburizing treatment.

す. 図の X 軸と Y 軸は Cu = Ni = 0.2 mass% の B3 をベースとし, この鋼種と各鋼種の成分値および硬さの差である.

表層硬さの変化と心部硬さの変化に及ぼす添加元素の影響は Si > Cu > Ni の順になっている.

Fig.4 には硬化層深さに対する元素の影響を示す. ここで硬化層深さとは Fig.1 に示すように, 硬さ分布曲線から得られる心部硬さになるまでの表層からの距離で, いわゆる全硬化層深さである. Fig.4 から, 全体的な傾向として元素を添加すれば硬化層は浅くなることが分かる. 硬化層深さの絶対値では Si の 1 mass% 添加材が最も小さくなっている.

3. 2 軟窒化前後の引張試験結果

前節ような軟窒化による硬さ分布の差が、引張特性に与える影響を調査する目的で、軟窒化処理 (873 K, 7.2 ks) 前後で引張試験を実施した。

引張試験結果を Table 3 にまとめて示す。また、各元素が引張特性に与える影響を Fig.5, Fig.6 に示す。Fig.5 は引張強さに、また Fig.6 は 0.2% 耐力に及ぼす元素種類と濃度の影響をそれぞれ軟窒化前後に分けて示した。図の X 軸と Y 軸は $\text{Cu} = \text{Ni} = 0.2 \text{ mass\%}$ の B3 をベースとし、この鋼種と各鋼種の成分値および TS または 0.2%PS の差である。また図中の (N) は軟窒化処理後のデータを示す。

Fig.5 から軟窒化前の引張強さは ΔTS の傾きが $\text{Si} > \text{Cu} > \text{Ni}$ の順になっており、硬さへの影響と同じ順番となった。軟窒化前後での変化に注目すると Cu および Ni は共

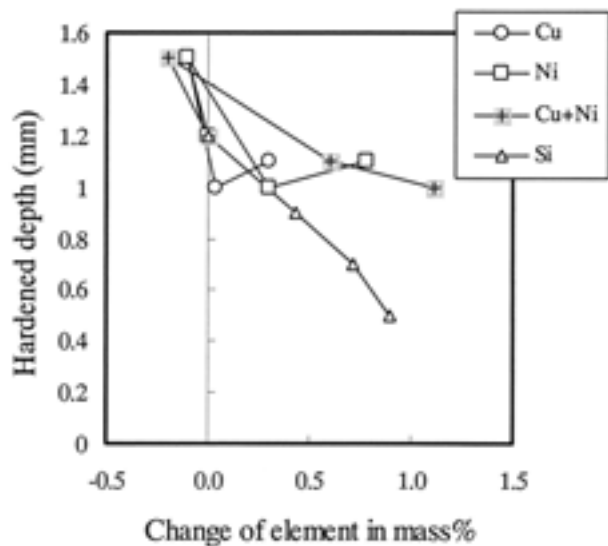


Fig. 4. Changes of hardened depths after nitrocarburizing treatment at 873 K for 7.2 ks according to changes of alloying elements.

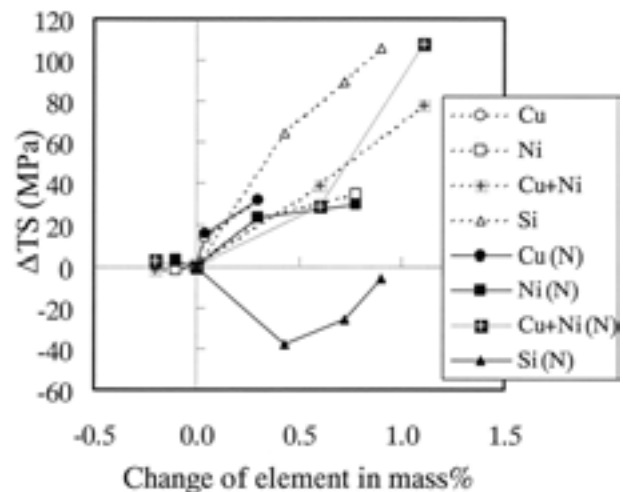


Fig. 5. Influence of alloying elements on TS ((N): nitrocarburizing treated).

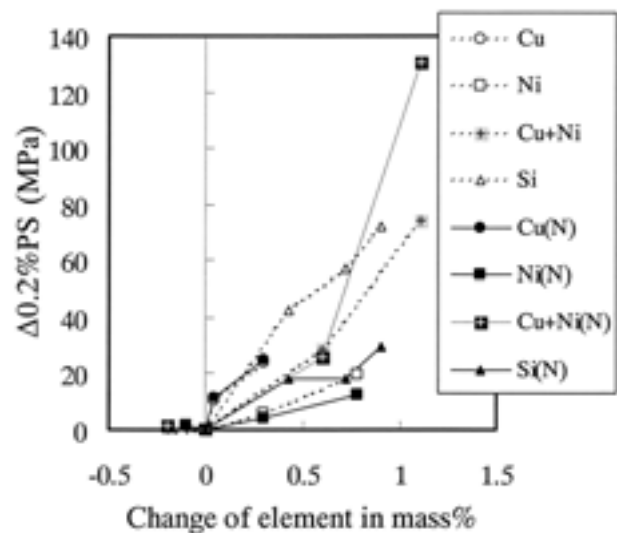


Fig. 6. Influence of alloying elements on 0.2%PS ((N): nitrocarburizing treated).

Table 3. Tensile properties before and after nitrocarburizing treatment.

No.	Before GSN				After GSN			
	TS (MPa)	0.2%PS (MPa)	EL (%)	RA (%)	TS ^N (MPa)	0.2%PS ^N (MPa)	EL ^N (%)	RA ^N (%)
A1	587	334	31.2	51.7	655	392	22.2	29.5
A2	602	346	27.1	50.3	668	402	20.9	28.0
A3	620	359	26.8	48.9	684	415	15.5	19.0
B1	612	341	27.1	49.2	675	394	18.1	24.8
B2	623	355	27.8	52.0	682	403	22.5	27.7
B3	589	335	30.1	50.1	652	390	22.8	29.3
B4	628	364	29.8	51.1	681	416	21.4	30.8
B5	667	409	25.4	48.7	760	521	13.1	12.8
C1	653	378	29.0	50.2	614	408	8.8	10.3
C2	678	392	27.8	48.4	627	408	10.0	10.0
C3	695	407	27.2	47.7	646	420	11.7	11.2

GSN: Gas soft nitriding = nitrocarburizing

に右上がりの傾きと ΔTS の絶対値がほぼ変化なく同じであり、軟窒化処理をしても引張強さの特性に変化がないことが分かる。一方 Si では軟窒化前後で特性が大きく変化し、軟窒化後では ΔTS が負の値になっており、元素を添加すると強度が下がる。

Fig.6 に示す 0.2% 耐力に及ぼす元素の影響は引張強さの挙動とは若干異なっている。まず全ての元素についてその影響がプラスに働いているのが分かる。また影響の大きさは 0.2%PS に対しては $Si \approx Cu > Ni$ であるが、0.2 %PS^N に対しては $Cu > Si > Ni$ となっている。

また Table 3 に示すように、Si 添加の場合には軟窒化後の伸びや絞りが大きく減少するのに対し、Cu や Ni 添加では軟窒化後でも延性を保っている。Si 添加による軟窒化後の引張強さの低下は延性の低下と関連があるものと考えられる。

3. 3 軟窒化層の組成

Cu が軟窒化層の性質に与える影響を詳細に調査する目的で、Table 4 に示す水準に対して 2.4 項に示した方法で表層の X 線回折を行った。

得られた X 線回折図の例を Fig.7 に A1 鋼と A3 鋼の場合について示す。図中では 7.2 ks (-2h と表示) と 18 ks (-5h と表示) の軟窒化処理後の結果を併記してある。

鋼の軟窒化処理で表面に生成する窒化物は hcp 構造を持つ ϵ -Fe_{2.3}N (以下、 ϵ 相) と fcc 構造を持つ γ' -Fe₄N (以下、 γ' 相) とがあり、Fe-N-C 三元系の共析変態点温度である 838 K を超えると高窒素オーステナイト相 (以下、 γ 相) が生成する。Fig.7 に例示するように X 線回折から得られた化合物層の構成相も ϵ 、 γ' 、 γ である。また、検出された相の各積分強度比や格子定数、ミクロ観察より測定した化合物層厚さなど結果の一覧を Table 4 に示す。得られた各相の回折線の積分強度比の鋼種ごとの結果を Fig.8 に示す。Fig.8 から Cu が多く含まれる A3 鋼および

B4 鋼の γ' 相積分強度比が高いことが分かる。また、Cu 濃度と化合物層厚さの関係を Fig.9 に示すが、Cu 量増加とともに化合物層厚さが減少していることが顕著に読み取れる。

4. 考 察

4. 1 強度に及ぼす添加元素の影響

非調質鋼の硬さや引張強さに及ぼす元素の影響の内、Cu は通常周期律的に近い Ni と比較され、同義的に議論される場合が多い。しかし、今回の結果を見ると、Cu と Ni の影響は少なからず異なるようである。そこで Cu の影響を Ni, Si と比較して考察を加える。

Fig.10, Fig.11 は引張特性に及ぼす Cu の影響を Ni および Si と比較したものである。固溶強化の場合、成分値の平方根と強度が比例するといわれており、Fig.5 と Fig.6 からそのような傾向が見られるため、図の横軸には成分値の平方根を採った。

Fig.10 より軟窒化処理前の TS および 0.2%PS は添加元素量の平方根にはほぼ比例して増加していることが分かる。Fig.11 より軟窒化処理後の TS^N および 0.2%PS^N では、軟窒化前ほどの強い相関は見られなくなる。

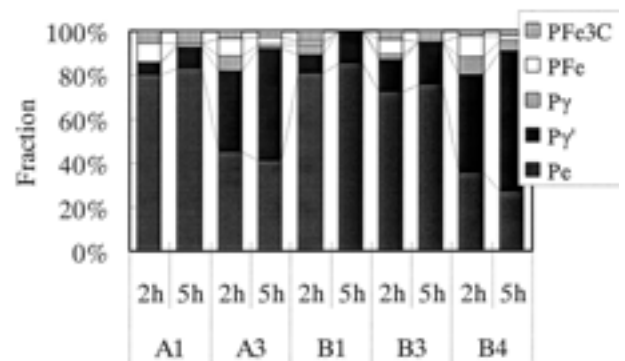


Fig. 8. X-ray intensity fractions of compound layers of tested samples.

Table 4. Result of X-ray diffraction analysis of compound layers of Cu-bearing steels.

No.	GSN time (s)	Ln (μm)	X-ray intensity fraction					lattice constant (nm)		
			P_{ϵ}	$P_{\gamma'}$	P_{γ}	$P_{\alpha-Fe}$	P_{Fe_3C}	a_{ϵ}	c_{ϵ}	$a_{\gamma'}$
A1	7.2 k	20.5	0.80	0.06	0	0.08	0.06	0.2690	0.4373	0.3792
	18 k	36	0.83	0.10	0.01	0	0.06	0.2693	0.4375	0.3792
A3	7.2 k	18	0.45	0.37	0.07	0.08	0.03	0.2690	0.4375	0.3793
	18 k	25.3	0.41	0.51	0.02	0.03	0.03	0.2697	0.4376	0.3796
B1	7.2 k	21.3	0.81	0.08	0.05	0.01	0.05	0.2681	0.4371	0.3785
	18 k	37.8	0.85	0.15	0	0	0	0.2685	0.4371	0.3783
B3	7.2 k	20.8	0.72	0.15	0.02	0.07	0.04	0.2690	0.4375	0.3791
	18 k	35.5	0.76	0.19	0	0	0.05	0.2691	0.4373	0.3788
B4	7.2 k	14.5	0.36	0.44	0.08	0.09	0.02	0.2694	0.4377	0.3797
	18 k	21.8	0.27	0.64	0.04	0.02	0.02	0.2699	0.4377	0.3798

GSN: Gas soft nitriding, Ln: Compound layer thickness

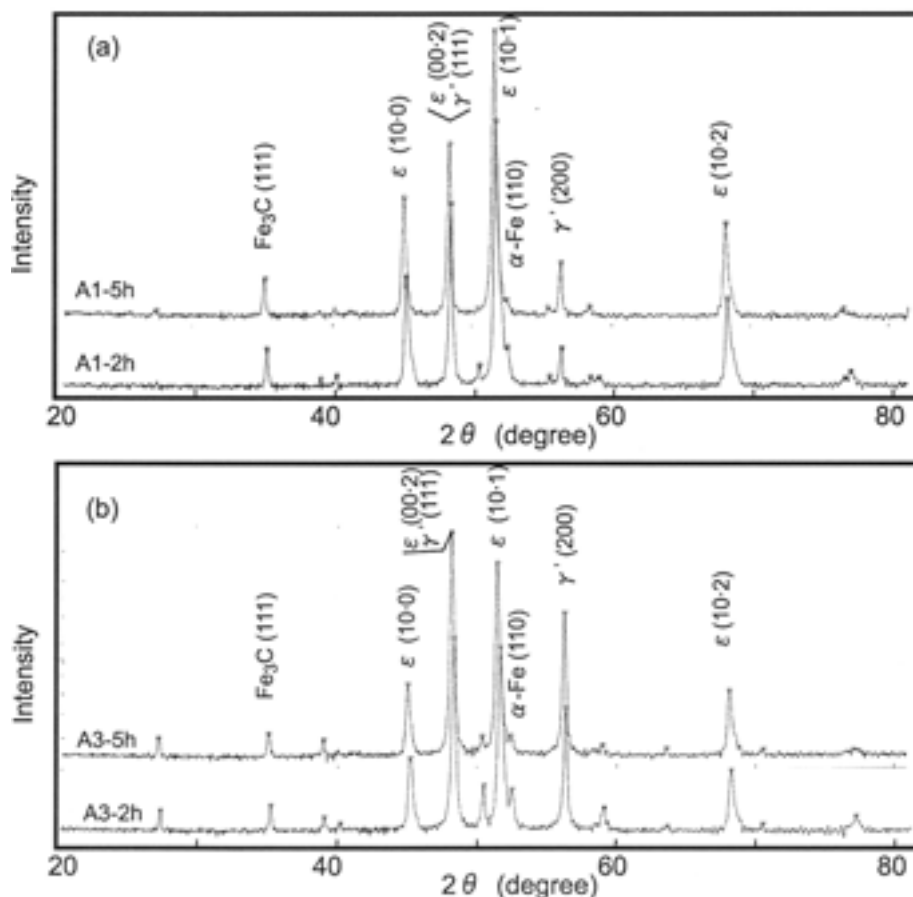


Fig. 7. Diagram of X-ray diffraction patterns of nitrocarburized compound layers for (a) sample A1 and (b) A3.

Table 3 に示すデータを重回帰分析することにより、引張強さや耐力に及ぼす元素濃度の影響を数式化すると以下ようになる。

$$TS \text{ (MPa)} = 515 + 126 \times (\% \text{ Si})^{1/2} + 66.0 \times (\% \text{ Cu})^{1/2} + 52.0 \times (\% \text{ Ni})^{1/2} \quad R=0.986 \dots (1)$$

$$0.2\% \text{ PS (MPa)} = 303.6 + 79.0 \times (\% \text{ Si})^{1/2} + 47.7 \times (\% \text{ Cu})^{1/2} \quad R=0.957 \dots (2)$$

$$TS^N \text{ (MPa)} = 686 - 61.6 \times (\% \text{ Si})^{1/2} \quad R=0.750 \dots (3)$$

$$0.2\% \text{ PS}^N \text{ (MPa)} = 372 + 20.7 \times (\% \text{ Si})^{1/2} + 51.0 \times (\% \text{ Cu})^{1/2} \quad R=0.864 \dots (4)$$

回帰分析には Si, Cu, Ni の各濃度 (mass%) の平方根を説明変数として使用し、 $p=0.05$ 以上となる変数は目的変数に対し相関が低いと見なし上記数式からは除外した。また $\text{Cu}+\text{Ni}=1.5 \text{ mass\%}$ の B5 についても Fig.3 および Fig.5 の結果から、成分見合いの相関から上方に外れているように確認できるため、回帰計算からは削除した。

以上の解析結果から、式 (3) を除く式 (1), 式 (2), 式 (4) において Cu および Si の係数は正になっていることが分かる。式 (3) の軟窒化処理後の TS^N については Fig.11 から

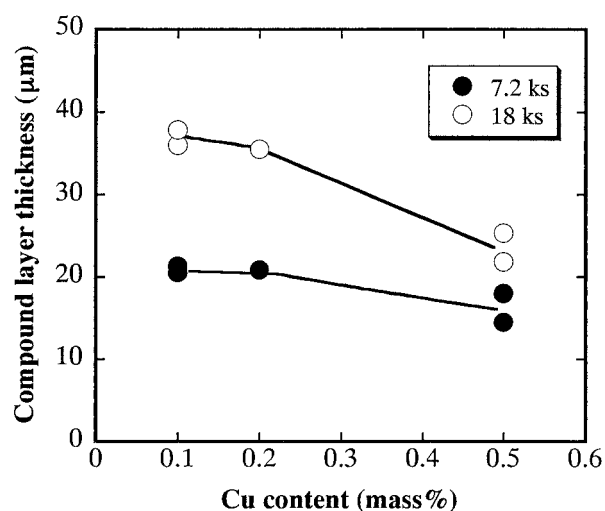


Fig. 9. Cu content dependence on compound layer thickness.

分かるように Si が負の係数になるが、Cu と Ni の影響は小さい。Cu と Si の比較では、Cu は TS および 0.2%PS への寄与度は Si の半分強であるが、軟窒化後の 0.2%PS^N に対する寄与度は Si の 2 倍以上となっている。また Ni については TS では Cu と同等の効果が認められるものの、そ

れ以外には影響は小さい。

フェライト-パーライト組織の非調質鋼の耐力向上は主に疲労強度を高める目的で行われる。一般には V や Nb のような析出硬化元素や Si, Mn などの固溶強化元素でフェライト硬さを上昇させることで耐力が向上する。そこで Cu の場合に得られた式 (2), 式 (4) の耐力向上がフェライト強化によるものかどうか検討した。そして軟窒化後では

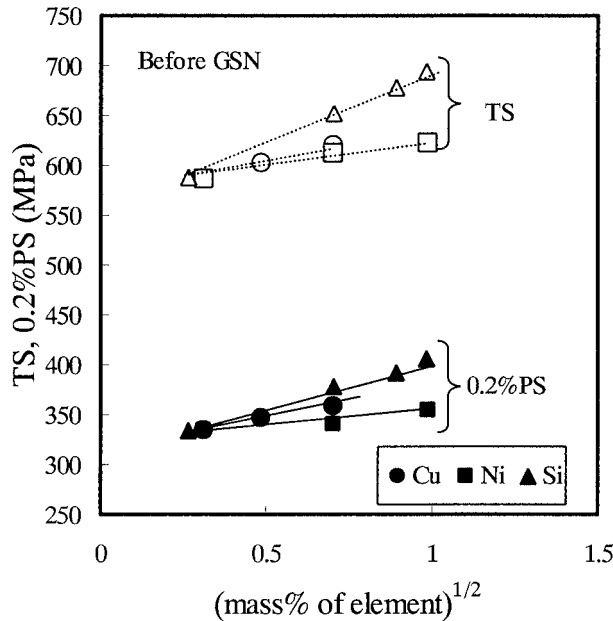


Fig. 10. Cu content dependence on TS compared with Ni and Si content (GSN: Gas soft nitriding = nitrocarburizing).

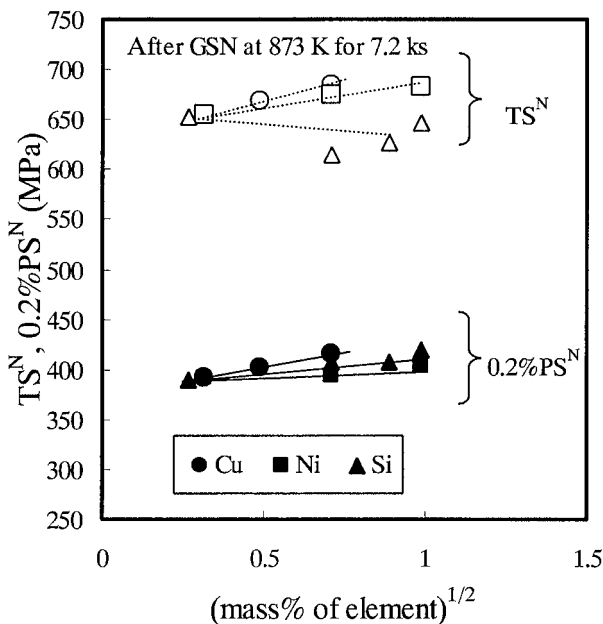


Fig. 11. Cu content dependence on 0.2%PS compared with Ni and Si content.

Cu に顕著な耐力増加の効果が見られ, Si と Ni ではその効果が小さくなる現象についても検討を試みる。

まず Cu および Ni がフェライト格子を歪ませる程度の差を比較するために 3.3 項で得られた X 線回折結果から, 素地のフェライトの (211) 面間隔から格子定数を求めた。格子定数に対する Cu および Ni の個々の相関は顕著には見られず, Fig.12 に示すように Cu+Ni 濃度の合計で整理できる結果となった。この図からはフェライト硬化能に及ぼす Cu と Ni の差は認められない。図中にはシャリフらの Fe-Cu 系でのフェライト格子定数測定結果¹³⁾も示すが Cu+Ni の低濃度側で値が一致しているが, 傾きは本研究結果の方が大きくなっている。

次に, フェライトの実際の硬化挙動を調べるために Cu, Ni, Si 添加のそれぞれの場合について軟窒化後の表層, 0.3 mm および 2.0 mm 位置のフェライト粒硬さを調査した。その結果を Fig.13 に示す。また, Cu, Ni および Si 濃度がいずれも 0.5 mass% のときのフェライトの硬さ分布を Fig.14 に示す。

Fig.13 のプロットから

$$\Delta HV = \eta_i \times [\text{mass\% } i]^{1/2} \quad (i=\text{Cu, Ni, Si}) \quad \text{.....(5)}$$

としてフェライト硬さに及ぼす元素濃度の影響係数 η_i を直線回帰して求めると, 以下のようになる。

0.05 mm では $\eta_{\text{Cu}}=79, \eta_{\text{Ni}}=53, \eta_{\text{Si}}=11$

0.3 mm では $\eta_{\text{Cu}}=89, \eta_{\text{Ni}}=25, \eta_{\text{Si}}=65$

2.0 mm では $\eta_{\text{Cu}}=77, \eta_{\text{Ni}}=56, \eta_{\text{Si}}=25$

Fe-Cu 系のフェライト硬化程度はシャリフら¹³⁾によると 2.0 mass% までの範囲で $\Delta HV=26 \times [\text{mass \%Cu}]^{1/2}$ と求められているが, 本研究結果は Cu についてはすべてこの

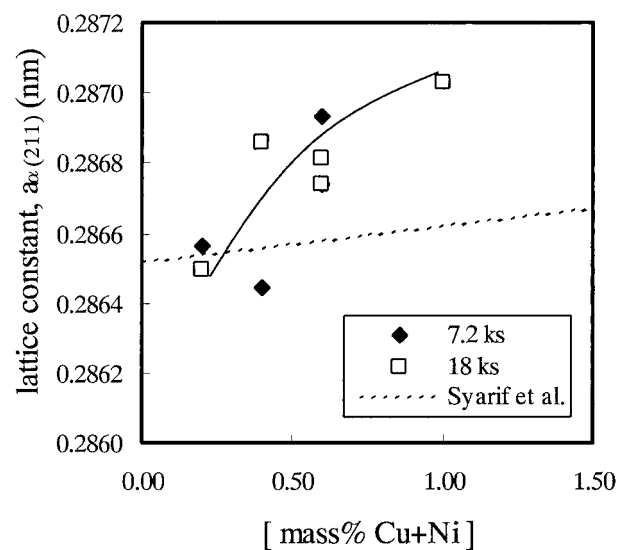


Fig. 12. Relation between lattice constant of α-Fe and Cu + Ni content.

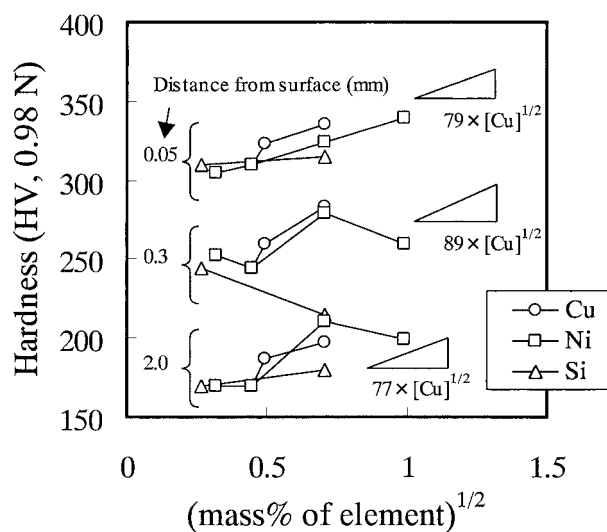


Fig. 13. Influence of alloying elements on ferrite hardness at 0.05, 0.3 and 2.0 mm from each surface after nitrocarburizing treatment at 873 K for 7.2 ks.

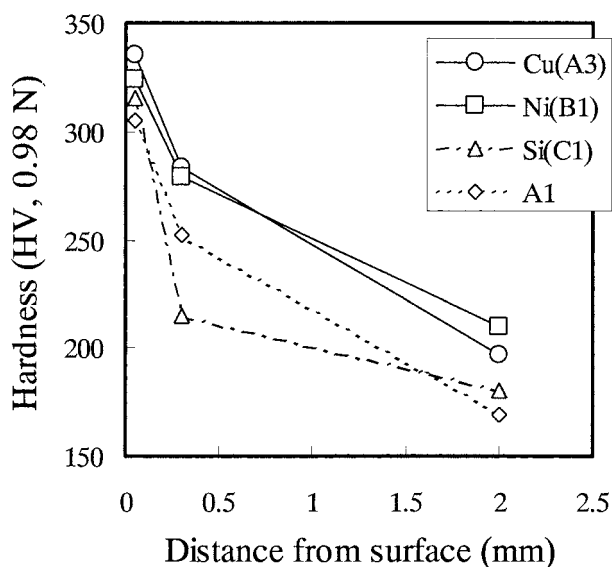


Fig. 14. Hardness distribution of ferrite hardness of sample A1 and samples bearing 0.5 mass% of Cu, Ni or Si.

値を上回っており、Fig.12 に示した格子定数における研究値と文献値の乖離と同じ傾向がフェライト硬さにおいて確認できた。

フェライト強化能 (η) は位置によらず $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Si}$ の順である。Cu と Ni によるフェライトの強化能は位置 (窒素濃度) によって大きく変化しないが、Si の場合は変化が大きく、特に 0.3 mm 位置でフェライトを軟化させる (η が負)。これらの原因は明らかでないが、これらの傾向が単純な硬さ分布における添加元素の傾向 (Fig.2) と一致していることから、硬さ分布における各添加元素の影響はフェ

ライト硬さへの影響が支配的であるといえる。

以上の解析より、軟窒化処理後でも耐力の向上に及ぼす Cu の影響が残るのは、軟窒化層の窒素濃度分布がある中でも窒素濃度に関係なくフェライト強化が加算されていることに起因しているものと推定できる。Ni との差はフェライト強化程度の差であり、Si との差は軟窒化部分のフェライト強化能の差によるものと考えられる。

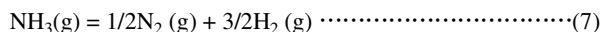
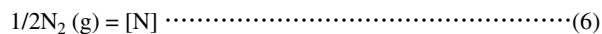
4. 2 Cu による化合物層の変化

3.3 項の結果より、Cu 添加により化合物層中の γ' 体積比が大きくなり、化合物層が薄くなる、という傾向が見られた。

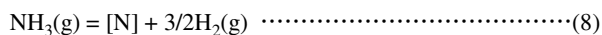
窒化処理における化合物層の相比を調査した研究はいくつかあり^{14)~16)}、N とともに C も拡散させる軟窒化処理においては通常 C を多量に固溶しうる ϵ 相が主体となり、N のみを拡散させるイオン窒化やプラズマ窒化では $\epsilon + \gamma'$ 混在の化合物層が生成すると報告されている。

今回の結果から微量 Cu 含有の場合に化合物層の γ' 相の割合が相対的に増加していることが明らかになったが、微量の元素 (ここでは Cu) が化合物層の厚さや組成にどのような役割を果たしているかについての報告は見あたらない。そこでこの項ではこれらの現象について考察を加える。

鋼を窒化する際に起こっている反応は以下のように表せる。



より



が得られる。ここで、 $[\text{N}]$ は固相 (ここでは炭素鋼) へ固溶した窒素を表す。

式 (8) の平衡定数 $K_{(8)}$ は

$$\ln K_{(8)} = \ln (a_{\text{N}} P_{\text{H}_2}^{3/2} / P_{\text{NH}_3}) = 14,050 - 6594/T \quad (17) \cdots \cdots \cdots (9)$$

ここで、 a_{N} は $\text{N}_2(\text{g}) = 1 \text{ atm}$ を基準とした窒素の活量である。

窒化を単純な Fe-N 二元系反応と仮定すれば、窒素濃度は全て a_{N} で決まるため、窒化物組成も a_{N} のみで説明することができる。式 (9) から

$$a_{\text{N}} = K_{(8)} (P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{3/2}) \cdots \cdots \cdots (10)$$

となり、式 (10) の右辺の括弧内を窒化ポテンシャル Γ_{N} と呼ぶ。

$$\Gamma_{\text{N}} \equiv P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{3/2} \cdots \cdots \cdots (11)$$

以上より、ガス / 固相界面で平衡が保たれているとき $K_{(8)}$ は温度のみで決まるため、ある温度で窒化処理をする場合、表層での窒素濃度は Γ_{N} に支配されている。

本研究では窒化ガスの組成は一定で行っているため、

Γ_N は一定になっているはずで、その場合最表層の a_N は一定になる。このことを確かめるために化合物層の窒素分析を EPMA を用いて行った。化合物中の窒素濃度は Fig.15 に示すようにいずれの場合も最表層よりも少し内部に入ったところで最大を示し、その後、ある傾きを持って減少していき、化合物層/拡散層界面で劇的に下がるという傾向を示している。Fig.16 には最表層窒素濃度 (N1) および最大窒素濃度 (N2) の Cu 濃度による変化を示す。N1 はバラツキが大きいものの、Cu 増加に伴い若干減少する傾向が見られるのに対して N2 は Cu 濃度によらずほぼ一定であり、窒化ポテンシャルには変化がないことが裏付けられる。

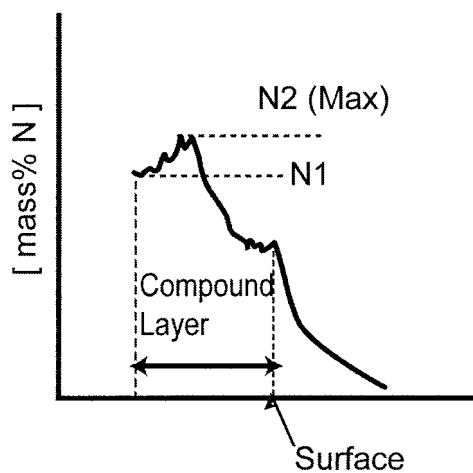


Fig. 15. Schematic diagram of example of N content change in the compound layer.

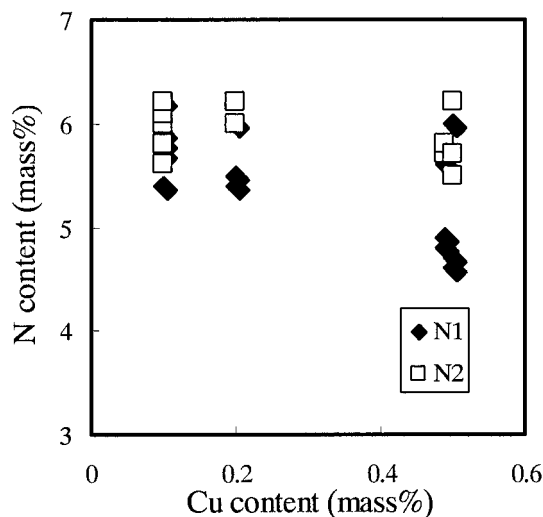


Fig. 16. Relation between Cu content and N1 / N2 (N1 and N2 are shown in Fig.15).

窒化処理で鉄中に吸収され、表面に窒化物を形成し、窒化層が成長する過程では、(1) N^* (原子状 N) $\rightarrow [N]$ (α -Fe 中固溶 N) $\rightarrow Fe_4N$ (γ') 生成までは表面での反応が律速し、(2) 一旦窒化物で表面が覆われるようになると、N の内部への拡散に律速されるといわれている。したがって、(1) の段階では

$$J_N = k_N(C_N - C_0) \dots\dots\dots(12)$$

のような 1 次式で表され、(2) の段階では

$$J_N = D_N \left(\frac{\partial C_N}{\partial x} \right) \dots\dots\dots(13)$$

のような拡散律速の式で表すことができるはずで、化合物層の厚さと処理時間には放物線則が成り立つことが確認されている^{4), 18)}。

ここで、 J_N は単位時間、単位面積当たりの N 原子数、 k_N は物質移動係数、 C_N , C_0 はそれぞれ観測地点の N 濃度、母相の N 濃度を示し、 D_N は N の拡散係数である。

そこで、化合物層の成長速度を求めるために、軟窒化の時間を変化させ、化合物層の厚さを調査した。

処理時間 (s) と化合物層厚さ (μm) を両対数で取った図を Fig.17 に示す。処理時間が 1.8 ks 以上の領域で傾きがほぼ 1/2 (太実線) になっており、拡散律速が成り立っていると判断できる。表面反応律速が成り立っていると思われる 1.8 ks よりも短時間側は 600 s のデータのみであるが、表面反応律速が成り立つと仮定すると、Fig.17 での傾きは 1 になるはずであり、その場合の傾きを図中に破線で示した。

窒化による化合物層の生成速度や、N の拡散速度を調査した例はいくつかあり、枝村ら^{18), 19)} は S15C や S48C のイオン窒化で生成する窒化層の成長速度から、化合物層および拡散層の拡散係数を求め、化合物層中の N の拡散係数は拡散層中の 1/1000 以下という結論を出している。また Mittemeijer らは純鉄の化合物層中構成各相の N の拡散

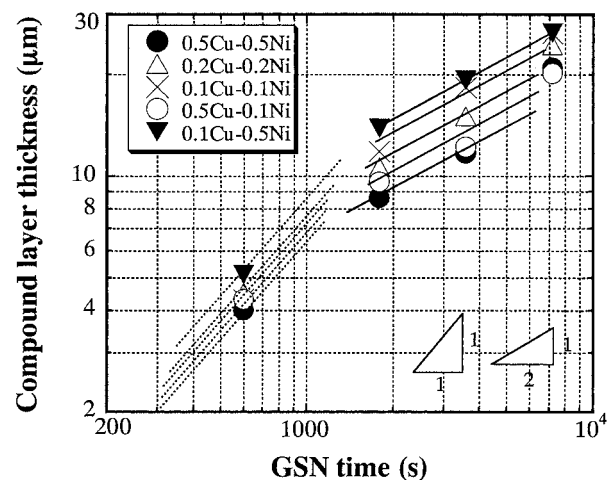


Fig. 17. Effect of nitrocarburizing time on thickness of compound layer.

係数を求めており⁴⁾, Nの拡散速度は ϵ 相中の方が γ' 中のそれよりも速く843 Kでのそれぞれの値は γ' が $2.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ で ϵ の場合には $4.3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ である. 化合物層の厚さはFig.17で得られたように拡散律速が成立する範囲では, 時間の1/2乗に比例する放物線則が成り立っていると考えられるため, 化合物層厚さ $L_N \propto (D_N \cdot t)^{1/2}$ の関係が成り立つ. 上記の γ' と ϵ の拡散係数の平方根の比を取ると約0.81となるが, 本研究での高Cu材(B4)の化合物層厚さと低Cu材(A1)の化合物層厚さの比(7.2 ksの場合0.71, 18 ksの場合0.61)は, これよりも若干小さくなっている.

以上の検討から高Cu材で得られる化合物層が薄いのは γ' 相比率が増加し化合物層の成長速度が遅くなるためであると考えることができる.

なぜCu添加鋼の γ' 相が多くなるかという根本的な疑問が残るが, 拡散層中のN拡散速度の詳細な検討や, 軟窒化処理におけるガス組成や温度の影響, 化合物層中のN濃度勾配および構成相の定量的変化程度を知ることにより, 今後検討が可能になると考えられる.

5. 結 論

フェライト-パーライト非調質炭素鋼の軟窒化特性に及ぼす微量Cuの影響を静的引張挙動と窒化による化合物層の生成・成長挙動について調査し, 以下の結果を得た.

- 1) Cu添加による引張強度特性は, Niが主に引張強さのみへの寄与であるのとは対照的に耐力への寄与の方が大きく, 特に軟窒化後の耐力への寄与が大きい.
- 2) Cu添加による耐力の向上は, フェライトの固溶強化であることがフェライト硬さの測定および格子定数の測定結果から確かめられた.
- 3) Cu添加による軟窒化層の影響は, 化合物層に大きく現れる. 一つは化合物層厚さが薄くなることであり, もう一つは化合物層中の γ' 相が増えることである. これらは γ' 相中のN拡散速度が遅いため, γ' 相主体の化合物層は ϵ 相主体のものより成長速度が遅くなることから説明できる.

(文 献)

- 1) 磯川憲二, 渡辺敏幸: 熱処理, **15** (1975), 133.
- 2) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, **66** (1980), 1423.
- 3) 大沢恂: 電気製鋼, **49** (1978), 43.
- 4) M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer: Metall. Trans. A, **26A** (1995), 57.
- 5) S. Hosmani, R. Schacherl and E. Mittemeijer: Mater. Sci. Technol., **21** (2005), 113.
- 6) R. Schachel, P. Graat and E. Mittemeijer: Metall. Trans. A, **35A** (2004), 3387.
- 7) S. Hosmani, R. Schacherl and E. Mittemeijer: Mater. Sci. Technol., **21** (2005), 113.
- 8) M. J. Hu, J. S. Pan, Y. J. Li and D. Ruan: Mater. Sci. Technol., **16** (2000), 547.
- 9) H. Larsson and J. Agren: Metall. Trans. A **35A** (2004), 2799.
- 10) 川崎薫, 宇治田勝也, 高橋淳, 杉山昌章: CAMP-ISIJ, **18** (2005), 544.
- 11) 羽生田智紀, 紅林豊: 電気製鋼, **73** (2002), 13.
- 12) 岸田宏司, 興津貴隆, 植森龍治, 秋末治, 黒澤文夫: CAMP-ISIJ, **9** (1996), 398.
- 13) シャリフ・ジュナイディ, 星野俊幸, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, **86** (2000), 558.
- 14) 高山透, 日野谷重晴, 和泉康治, 鎌田芳彦, 近藤正顕, 森元秀: 鉄と鋼, **82** (1996), 611.
- 15) 高瀬孝夫, 中村康彦, 松浦孝昌: 熱処理, **18** (1978), 249.
- 16) 藤本栄, 竹内栄一: 熱処理, **14** (1974), 36.
- 17) E. J. Mittemeijer and J. T. Slycke: Surface Eng., **12** (1996), 2, 152.
- 18) 枝村瑞郎, 牧村実, 梶川享志, 今井孝一, 古都敏, 国瀬悟: 日本金属学会誌, **42** (1978), 1066.
- 19) 枝村瑞郎, 牧村実, 梶川享志, 今井孝一, 古都敏, 国瀬悟: 熱処理, **19** (1979), 13.