

鋼の熱処理とイオン窒化

浦尾亮一*, 橋 唯雄**, 一色貞文***

(昭和53年9月8日受理)

Heat Treatment and Ion-nitriding of steels

RYOICHI URAO, TADAO TACHIBANA and SADABUMI ISSHIKI

Abstract: — The full-annealed, normalized and tempered SACM1, SCM21, SNCM1, and the solution treated SUS304 steels were ion-nitrided at 550°C for 5hr under the N₂-H₂ gas mixtures of 6 torr in order to investigate the influence of heat treatments on nitrided specimen's surface, structure, hardness, etc. The surfaces, white and/or nitrided surface layers and hardnesses of the nitrided steels were not much different with the heat treatments, but structures below the layers were much influenced by the heat treatments before nitriding.

1 まえがき

鉄鋼材料を窒素と水素の混合ガス中でイオン窒化し、窒化後の試料の表面硬化状態等について調べ、この方法が窒化時間の短縮、窒化後の表面状態、無公害性など多くの点において優れた窒化法であること^{(1)~(4)}を示してきた。この時、試料としては主として市販の鉄鋼材料を冷間圧延後、適当な温度で焼なまして使用した。しかし、一般には、これらの材料は鋼種によって異なるが、焼入れ後焼もどし等を行なって使用するのが普通である。そこで、このような処理を施した時、類似の結果が得られることを確認するとともに、窒化前の熱処理の違いが窒化後の硬さ・組織等に及ぼす影響を調べるため、いくつかの鋼材に完全焼なまし、焼ならし、焼入れ後焼もどし等を行なった後イオン窒化し、鋼の表面状態、硬さ、窒化組織を主として調べ検討した。

2 実験方法

イオン窒化用試料としては市販の SACM1, SCM21, SNCM1 および SUS 304 を用いた。各鋼材とも冷間

圧延と真空焼なましを繰り返し行ない厚さ 2 mm の板材にした。その後、SACM1, SCM21 および SNCM1 は Table 1 に示した熱処理条件で焼なまし、焼ならしおよび焼入れ後焼もどしを、また SUS 304 は同 Table に示した条件で溶体化処理を施した。熱処理後、これらの鋼板を 10 × 10 mm に切断し、イオン窒化用試料とした。

Table 1 Heat treatment of specimens

Specimen	Heat treatment
SACM 1	Annealed at 900°C for 30min.
	Normalized at 900°C for 30min.
	Quenched at 900°C for 30min.
	Tempered at 700°C for 30min.
SCM 21	Annealed at 850°C for 30min.
	Normalized at 850°C for 30min.
	Quenched at 850°C for 30min.
	Tempered at 650°C for 30min.
SNCM 1	Annealed at 850°C for 30min.
	Normalized at 850°C for 30min.
	Quenched at 850°C for 30min.
SUS 304	Tempered at 650°C for 30min.
	Solution-treated at 1050°C for 2hr.

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

** 茨城大学工学部金属工学科学生, 現在: 泉自動車工業株式会社 (川越市大字大中居)

*** 茨城大学工学部金属工学科, 現在: 茨城工業高等専門学校 (勝田市中根)

たゞし、窒化装置に装入する直前に試料表面を1,000メッシュのエメリー紙で研磨し、アセトンで脱脂洗浄した。

イオン窒化装置の窒化室の部分をFig. 1に示す。窒化室はベルジャーを使用して作った。ベルジャー上部より厚さ3mm、直径86mmの18Cr-8Ni鋼製円板を吊し陽極とした。陰極は厚さ0.5mmの長方形の18Cr-8Ni鋼板で作成し、熱電対を挿入するためのアルミナ製管にその一端を巻き付けてある。試料は陰極上に乗せ、両極間に直流電圧をかけることによりグローを発生させイオン窒化したが、試料を乗せるための平坦部の大きさは25×40mmとした。極間距離は40mmである。窒化室内は油拡散ポンプによる排気および窒素および水素ガスの導入ができるようになっている。ガス圧は水銀柱およびピラニ真空計で測定した。

窒化操作は次の様に行なった。まず、窒化用試料を陰極上に乗せ、油回転ポンプによりベルジャー内を $2 \sim 4 \times 10^{-2}$ Torrに排気した後、水素ガスの導入および排気を2回繰り返し、ベルジャー内に残存する空気を除去した。つづいて、ガス圧2 Torrの水素ガスを入れ、陽陰極間に電圧を加え約5min間グロー放電を発生させ、陽陰極、試料等の吸着ガスの除去および試料表面の活性化

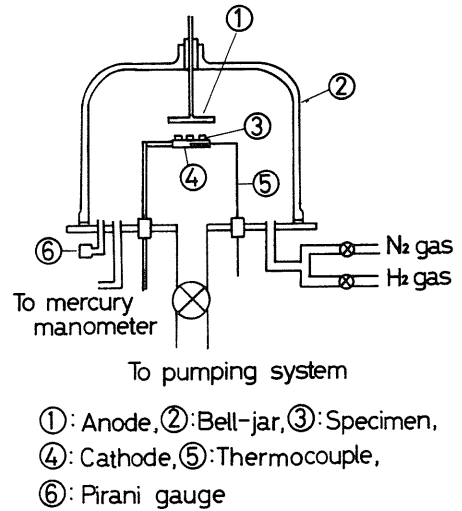


Fig. 1 Schematic drawing of ion-nitriding apparatus.

を行なった。その後、ガス圧6 Torrの窒素と水素の混合ガスを窒化室内に封入し、温度550℃で5hrイオン窒化した。この時の衝撃電流密度は約 5.5 mA/cm^2 衝撃電

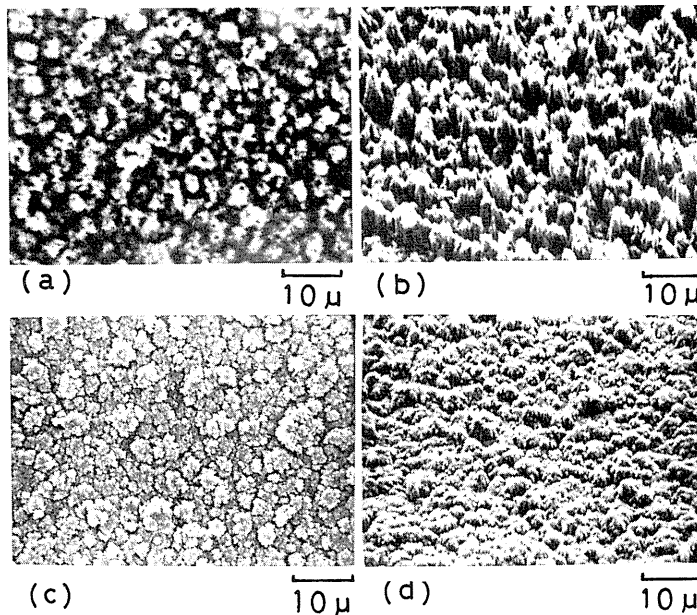


Fig. 2 Scanning electron micrographs of surfaces of the specimens ion-nitrided at 550°C for 5hr under the 30vol% N_2 -70vol% H_2 gas mixture of 6 torr.
(a) SNCM1 steel.
(b) SNCM1 steel. Inclined 45 degrees.
(c) SUS304 steel.
(d) SUS304 steel. Inclined 45 degrees.

圧は約 380 V である。このようなイオン窒化条件を選んだのは放電が安定していること、試料温度を比較的控制しやすいこと、窒化状態も良いこと等による。イオン窒化後、走査型電子顕微鏡による表面観察、X線回折、光学顕微鏡による試料断面の組織観察および硬さ測定を行なった。ただし、X線回折の際、管球はCoを使用した。また、硬さ測定にはマイクロピッカース硬さ計を使用し、荷重は100 gで測定した。

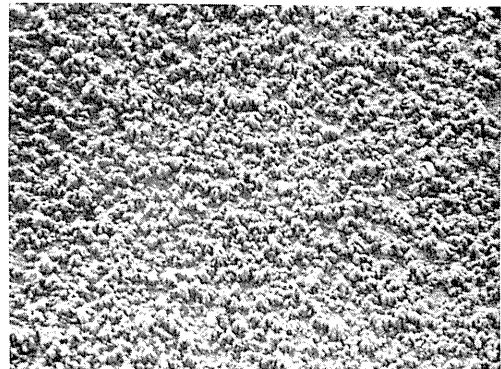
3 結果および考察

3.1 表面状態

イオン窒化した試料の表面は巨視的には平滑であるが、微視的には非常に微細な突起物が生じている。Fig. 2にその例を示す。(a)~(b)はSNCM1を、(c)~(d)はSUS304を窒素30 vol%と水素70 vol%よりなる窒素と水素の混合ガス(以下30 N₂-70 H₂ガスと記す)中でガス圧6 Torr、試料温度550℃で5hrイオン窒化した時の試料表面の走査型電子顕微鏡写真である。ただし、(a)および(c)は電子線に対し試料面を垂直に、(b)および(d)は45°傾斜して置き撮影した。これらの写真より明らかなように、イオン窒化した試料の表面には微細な円錐状の突起物が多数生成している。写真ではその径は約1~10 μm、高さは1~30 μmである。この突起物の形状および大きさは鋼種により多少異なる。今回実験した試料中では、SNCM1の突起物が最も大きくかつ比較的針状に近い形で成長していた。SUS304はこの逆の場合にあたる。これらの突起物は窒化時間の経過とともに成長する。また、全体的に見て、同一窒化条件でイオン窒化した場合、低合金鋼では針状に近い形となるが、SUS304のようにCr等の合金元素含有量の高い鋼では粒状に近くなり成長が遅れる傾向がある。

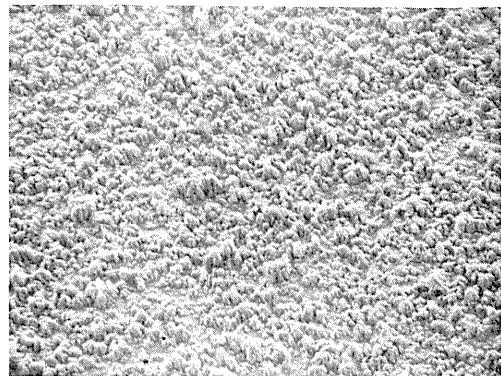
Fig. 3に焼なまし、焼ならしおよび焼入れ後焼もどしたSACM1をガス圧6 Torrの50 N₂-50 H₂ガス中で550℃で6hrイオン窒化した時の表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。写真では上記の熱処理の順にやゝ凹凸が少ないが、この程度の差では熱処理を変えても微視的表面状態に変化がないといえよう。ガス中の窒素濃度が低い場合は針状突起物の成長が遅れる。

イオン窒化した試料は表面が灰色から黒色に変化する。突起物の形状が針状に近くかつ大きく緻密に成長している試料ほど表面が黒化していたので、イオン窒化による試料の色の変化はこれら突起物による光の乱反射に依存



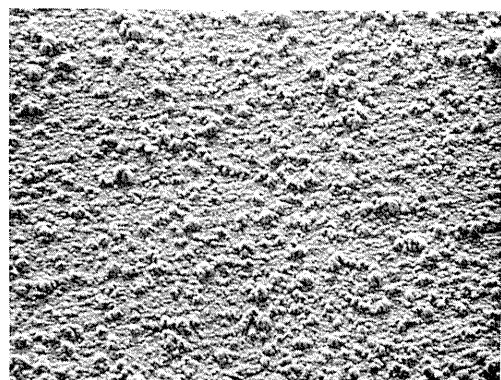
(a)

10 μ



(b)

10 μ



(c)

10 μ

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the SACM1 steel ion-nitrided at 550℃ for 5hr under the 50vol% N₂-50vol% H₂ gas mixture of 6 Torr after different heat treatments.

(a) Annealed at 900℃ for 30 min.

(b) Normalized at 900℃ for 30 min.

(c) Tempered at 700℃ for 30 min after quenched from 900℃

するところが大きであると考えられる。

3.2 断面の組織

Fig. 4にSACM1, SCM21, SNCM1 およびSUS304を6 Torrの50 N₂-50 H₂ガス中において550℃で5hr イオン窒化した時の試料断面の光学顕微鏡写真を示す。腐食はナイタルで行なった。

(a) および(b)は完全焼なましおよび焼入れ後680℃で焼戻しを行なったSACM1の写真である。焼ならした鋼も同様であったが、写真のように試料表面は白い層で覆われている。この試料の表面をX線回折すると、Fig. 5(a)のように強い ϵ -Fe₂₋₃Nおよび γ -Fe₄Nよりの反射が見られることから、この層は主にこれらの窒化物よりなる層であると考えられる。この白層はガス中の窒素濃度が增大すると厚くなる。また、窒素濃度が70 vol%以下になると光学顕微鏡ではほとんど見られなくなる。両方とも白層の内側はナイタルでやゝ暗く腐食さ

れる個所が存在する。この部分の深さは焼なまし、焼ならしおよび焼入れ後焼もどした試料について大きな変化が認められなかった。しかし、焼なましした試料中には約70 μ m径のフェライト粒が観察されその粒界は黒く腐食されている。粒内にも窒化物の析出によると考えられる方向性のある黒いコントラストが見られる。しかし、この部分からはX線回折で窒化物を検出することはできなかった。一方(b)の焼入れ焼もどしを行なった試料では焼なまし前に存在したマルテンサイト様の微細な組織が観察され、フェライト粒界を正確に知ることはできない。また、焼ならした試料は焼入れ焼もどした試料に比べ粗いが、(b)に近い組織を示した。これは空冷によりオーステナイトよりマルテンサイトが生じたためである。

(c) および(d)は完全焼なましおよび焼入れ後焼もどしを施したSCM21をイオン窒化した時の試料断面の写

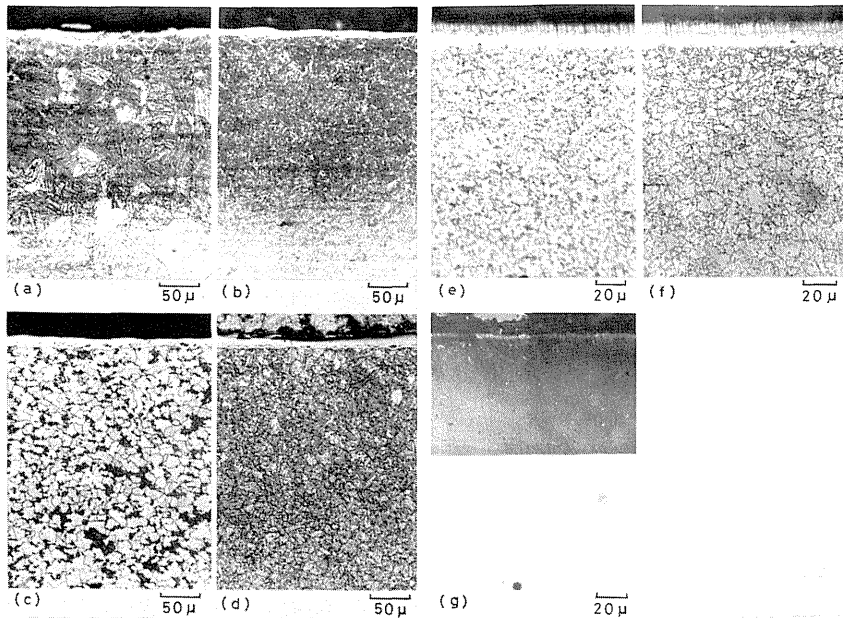


Fig. 4 Photomicrographs of the sections of the specimens ion-nitrided at 550°C for 5hr under the 50vol% N₂-50vol% H₂ gas mixture of 6 Torr after different heat treatments.

- (a) SACM1 steel annealed at 900°C for 30min.
- (b) SACM1 steel tempered at 700°C after quenched from 900°C.
- (c) SCM21 steel annealed at 850°C for 30min.
- (d) SCM21 steel tempered at 650°C for 30min after quenched from 850°C
- (e) SNCM1 steel annealed at 850°C for 30min.
- (f) SNCM1 steel tempered at 650°C for 30min after quenched from 850°C.
- (g) SUS304 steel solution-treated at 1050°C for 2hr.

真である。表面には約13 μm の白い層があるが、この層はFig. 5 (b)の同試料表面をX線回折した時のチャートよりわかるように、SACM1と同様 $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ および $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ の窒化物を主体とした層であると考えられる。しかし、これらの窒化物より生じる回折ピークはSACM1に比べシャープである。SACM1の回折ピークがSCM21よりブロードになる原因として、析出物が微細である効果および歪⁽¹⁾による効果が考えられるが、いずれにして白層の硬さはSACM1の方が高いことが予想される。この白層の厚さは熱処理の違いにほとんど関係なく一定であった。ガス組成に対しては、白層の厚さは窒素含有量が増すにしたがって厚くなる。焼鈍した試料の白層の内側にはフェライト粒が大きく発達している。焼入れ後焼もどしたSCM21ではSACM1に比べフェライト粒が大きく成長しており、組織は(c)の焼ならした試料の組織に近いといえる。焼ならした試料をイオン窒化した場合、空冷時に焼が入らず、(c)よりも冷却速度がはやいので、組織は(c)よりも小さかった。X線回折でこの部分より窒化物を検出することは困難であった。

(e)および(f)は完全焼なましおよび焼入れ後焼もどしを行なったSNCM1をイオン窒化した時の試料断面の写真である。この場合、試料最表面に約5 μm の少し暗く腐食される薄い層が生じる。Fig. 5 (c)のように窒化後の試料表面をX線回折すると、 $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ および微小な αFe による回折ピークの外に γFe からの回折ピークがある。しかし、すぐ下に観察される白層からは強い γFe の回折線が検出されるので、この層は窒化物を主体とした層であると考えられる。試料表面を14 μm 取り除いた後X線回折するとFig. 5 (d)に示したように α および γFe のピークのみとなる。また、32 μm 研削した場合は αFe に比較し γFe のピークの高さが低下した。したがって、Fig. 4 (e)~(f)において表面近くに見られる白色の層は α および γFe よりなっていることがわかる。これらの層の厚さは熱処理によって際立った変化はなかった。これらの層の内側は αFe 相のみのピークしか検出されなかった。SNCM1の場合、比較的微細な組織を呈しているうえ、フェライト粒界が明瞭に腐食されていないので、熱処理の違いによる組織の変化を把握することができなかった。

(g)のように、SUS304は厚さ80 μm の暗く腐食される表面層を生じる。この部分からはCrN、 γFe および αFe が検出される。この層の内側は地の組織となっ

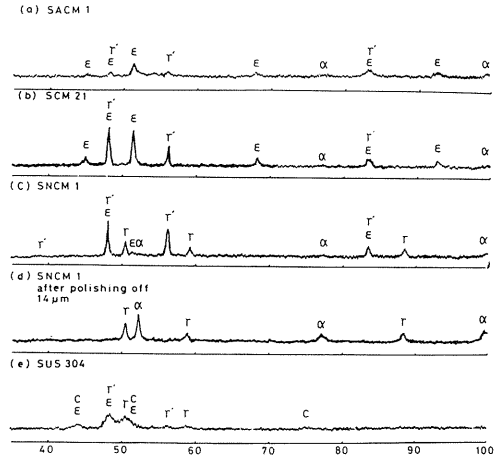


Fig. 5 X-ray diffraction charts of the samples nitrided at 550°C for 5hr in 50vol% H_2 gas mixture of 6 Torr after nitriding. ϵ , γ' , α and γ represent $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$, $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$, CrN, αFe and γFe phases respectively.
 (a) SACM1 steel, As nitrided.
 (b) SCM21 steel, As nitrided.
 (c) SNCM1 steel, As nitrided.
 (d) SNCM1 steel, Polished off 14 μm after nitriding.
 (e) SUS304, As nitrided.

ている。

3.3 硬さ

イオン窒化した鋼の試料の断面の硬さを測定した。Fig. 6にガス圧6 Torrの50 N_2 - 50 H_2 ガス中において550 $^\circ\text{C}$ で5hrイオン窒化した時の試料断面の硬さ分布曲線を示す。

Fig. 4に示した組織写真と硬さ分布曲線を対比させると、SACM1、SCM21およびSNCM1では表面近くに存在する白層または窒化物層の部分は高い硬さを有していることがわかる。ただし、深さ0の位置に示した試料表面より測定した硬さおよび白層付近の硬さは、硬さが高いこともあり測定誤差が大きいため正確な値とはいえない。白層の内側では深さが増すにしたがって次第に硬さが低下している。試料によっては、マトリックスに比べ硬さの高い部分にあたる深さ300~400 μm あたりまでややく腐食されているものもある。しかし、この部分の巨視的な組織変化は認められなかった。この間の窒素濃度をX線マイクロアナライザで定性的に調べると、深さが増すにしたがって窒素濃度は低下するが、X線回折によって窒化物を検出することはできなかった。

Fig. 6 (a) ~ (c) に示した SACM 1, SCM 21 および SNCM 1 の硬さ分布曲線を全体としてみると、焼なまし材をイオン窒化した時の硬さが最も高く、次いで焼ならし材、そして焼入れ後焼もとした材料が最も軟かい傾向がある。しかし、測定値の分散状態を考えると、これらの熱処理を施した試料間ではほとんど硬さの差はないと考えた方がよいと考えられる。このように硬さにあまり変化が生じないのは、窒化により硬さの上昇の原因が

窒素原子による転位の固着等非常に微細な局所的現象⁽⁵⁾⁽⁶⁾に基くものであるため、結晶粒の大きさ、形等巨視的組織変化の影響を受けることが比較的小さかったためと思われる。しかし、以上のように硬さの点では完全焼なまし材が他の熱処理を施したものよりやや高い値を持つ傾向があるとはいえ、マトリックスの組織が Fig. 5 のように大でかつ SACM 1 および SCM 21 のように結晶粒界に沿って強く窒化される部分があるなど耐疲労性等の機械的性質を劣化する要因を含んでいるので、実際に焼

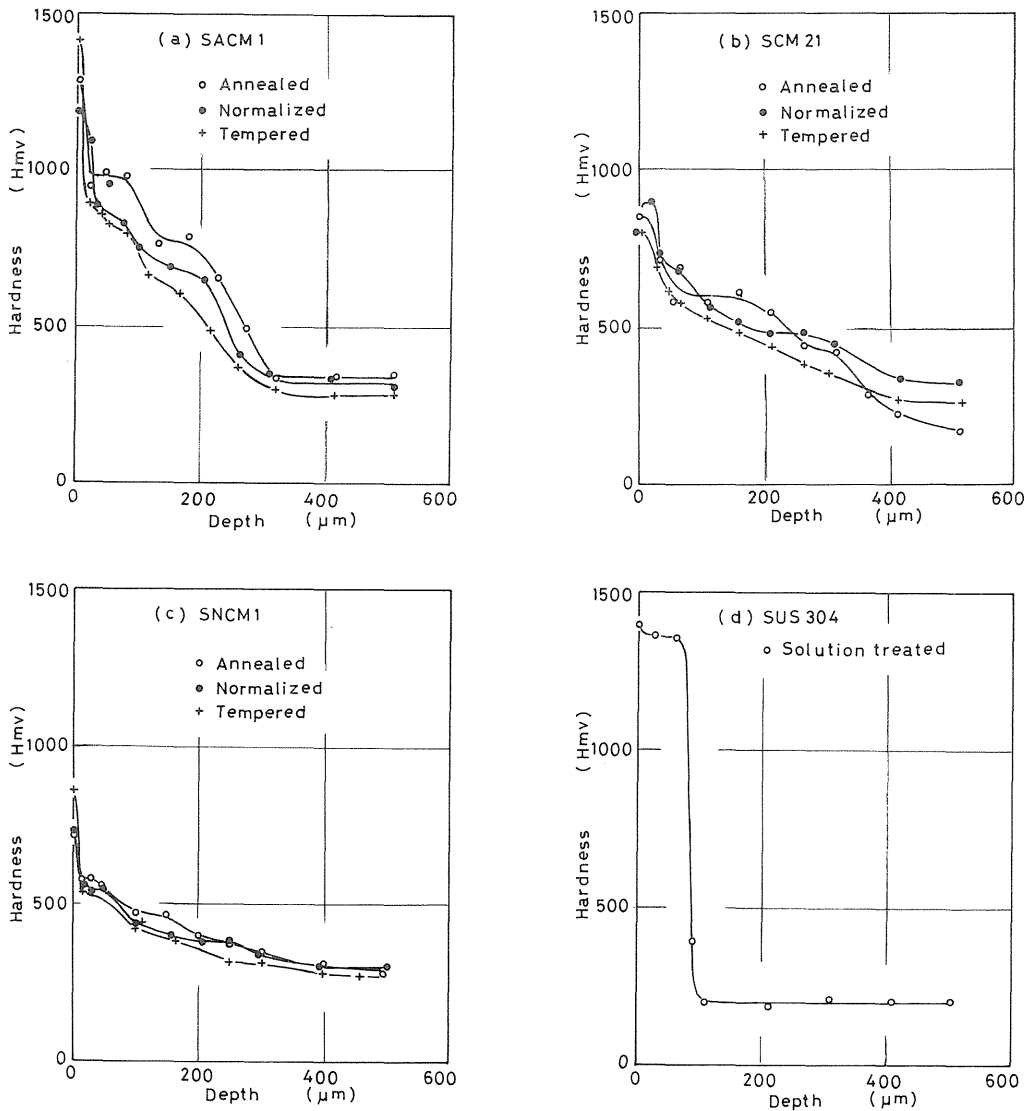


Fig. 6 Hardness distribution curves of steels ion-nitrided at 500°C for 5hr under 50vol% N₂-50vol% H₂ gas mixture of 6 Torr.

なました鋼材をイオン窒化して表面硬化材として使用することは好ましくない。

鋼種と硬さの関係に注目すると, 表面に存在する硬化層の硬さは SACM 1 が最も高く, 次いで SCM 21, SNCM 1 の順になっている。しかし, 硬化深さは硬化曲線の形が異なるので比較しにくい, SCM 21, SACM 1, SNCM 1 の順に浅くなっている。

SUS 304 では Hmv 1000~1400 の非常に硬い表面層が生成した。一方, Fig. 5 (e) のように窒化した試料の表面には $\gamma\text{Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$, CrN が存在しているが, 試料表面を研削し Fig. 4 (g) で暗く腐食される部分にあたる箇所を X 線回折すると, 鉄の窒化物は検出されず CrN, αFe および $r\text{Fe}$ のピークのみが存在していた。したがって, Cr が優先的に窒化物を形成し硬化に寄与していると考えられる。表面層の内側は Fig. 6 (d) のように硬化せず, 急にマトリックスの硬さに近づき, X 線回折によってもマトリックスである $r\text{Fe}$ と $r\text{Fe}$ の分解して生じた少量の αFe が認められるのみであった。

4 むすび

完全焼なまし, 焼ならしおよび焼入れ後焼もどした SACM 1, SCM 21, SNCM 1 ならびに溶体化処理を施した SUS 304 を窒素と水素の混合ガス中で 550℃にて 5 hr イオン窒化し, 窒化後の表面状態, 硬さ, 組織等を調べた。その結果を次にまとめる。

(1) 窒化後の試料表面は巨視的には平滑であるが, 微視的には微細な円錐状に近い突起物が生じている。突起物の生長, 形は鋼種, ガス組成とは関係するが, 窒化前の熱処理とはほとんど関係しなかった。窒化による試料表面の色の変化とこの突起物は強い関連性がある。

(2) 窒化した SACM 1, SCM 21 および SNCM 1 の表面には白層または窒化物層が生じる。層の深さは窒化前の熱処理によってあまり変化しない。層は主に鉄の窒化物, r 鉄および α 鉄よりなる。この層の内側にはマトリックスよりやや暗く腐食される部分がある。この部分は巨視的には各熱処理に対応する地の組織をしている。この部分より X 線回折法により窒化物を検出することはできなかった。

SUS 304 はクロムの窒化物を含む表面層を生じる。表面層の内側は r 鉄と窒化中に r 鉄の分解した α 鉄よりなる。

(3) SACM 1, SCM 21 および SNCM 1 では白層および窒化物層に相当する部分の硬さが最も高く, その内側では深さが増すにしたがって, 次第にマトリックスの硬さまで硬さが低下する。鋼種により硬化状態は異なるが, 熱処理による硬さの差はほとんど認められなかった。

SUS 304 は Hmv 1000 以上の非常に硬い硬化層を形成する。

参 考 文 献

- (1) 千早・浦尾・吉岡: 日本金属学会誌, 39, 2, (1975-2), 156
- (2) 浦尾: イオン衝撃の金属表面硬化法への応用(3), 日本金属学会(1978-4)
- (3) 千早・浦尾・御子柴: イオン衝撃の金属表面硬化法への応用(2), 日本金属学会(1973-10)
- (4) 千早・浦尾・御子柴: イオン衝撃の金属表面硬化法への応用, 日本金属学会(1973-4)
- (5) V.A. Phillips, A.U. Seybolt: Trans. Met. Soc. AIME, 342, (1968-12)
- (6) 矢島・市川・古沢: 機械金属材料, 8, 丸善(1952) 153