

CO, N₂およびH₂の混合ガス中における 純鉄のイオン浸炭窒化

浦尾 亮一*, 鳥巢 達郎,** 一色 貞文***

(昭和54年9月8日受理)

Ion-carbo-nitriding of Iron in CO, N₂ and H₂ gas mixtures.

RYOICHI URAO, TATSURO TORISU and SADABUMI ISSHIKI

Abstract: – Recently glow discharging methods were applied to the surface hardening of iron and steel, but they are used only in the limited regions, such as ion-nitriding by using N₂-H₂ gas mixtures. So, iron was ion-carbo-nitrided in CO-N₂-H₂ gas mixtures in order to investigate the influence of carbo-nitriding conditions on hardness. The hardness and hardened depth increased with increasing of carbo-nitriding temperature. The highest hardness of surface layer was obtained when the iron was carbo-nitrided in the gas mixture with the composition of CO:N₂:H₂ = 1 : 2 : 5. The surface condition, precipitation and microstructure of the iron after carbo-nitriding were also examined and compared with the hardness.

1. まえがき

金属材料, 特に鉄鋼材料の表面を硬化し, 耐摩耗性, 耐疲労性を向上させるために, 低圧ガス中におけるグロー放電を利用する, いわゆるイオン衝撃法を利用した金属の表面硬化法が近年研究され, 実用化されて来た⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし, この方法はほとんどイオン窒化処理に関するものに限られており, 浸炭, 硫化, ほう化等窒素以外の元素を金属材料中に拡散浸透させ, 材料を表面硬化するまでには一般化されていないといえる。

著者等は先に鉄鋼材料を都市ガスを利用してイオン浸炭窒化し, 試料表面にFe₃Oを主体とした炭化物等の拡散浸透層が生じることを示した⁽⁴⁾。しかし, 都市ガスはH₂, CH₄, C₃H₈, CO, CO₂, O₂, H₂O等々の多種のガスを含有し, ガス組成が複雑であるので, イオン浸炭窒化に対する基礎概念を得るための浸炭窒化用ガスとしては好ましくない。そこで, 浸炭に寄与すると考えられるCO, 窒化に寄与すると考えられるN₂および還元性を持つH₂

三者のガスの混合ガスを用い, ガス組成および処理温度を変え純鉄をイオン浸炭窒化し, 硬さ, 析出物, 組織等を調べた。処理条件によっては試料表面に高い硬度の表面硬化層が生じた。

2. 実験方法

アルミナ坩堝中で純度99, 5%の電解鉄を真空溶解し, 縦85mm, 横50mm, 厚さ15mmの铸塊を得た。これを700℃で熱間圧延し鑄造組織を破壊した後, 冷間圧延により厚さ3mmの板にした。この板より縦7mm, 横7mmの試片を切り出し, 3×10⁻⁴ Torrの真空中で680℃, 2hrの焼なましをし, イオン浸炭窒化用試料とした。なお, 試料はイオン浸炭窒化室に入れる直前に1000メッシュのエメリー紙で表面を研磨し, アセトンで脱脂した。イオン浸炭窒化装置の浸炭窒化室部分の略図をFig.1に示す。浸炭窒化室の壁はガラス製ベルジャーでできていて, ベルジャー上部より直径105mm, 厚さ14mmの黒鉛製円盤をつるし陽極とした。陰極は長さ70mm,

* 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, 現在日本パイプ製造株式会社 (市川市管野)

*** 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)

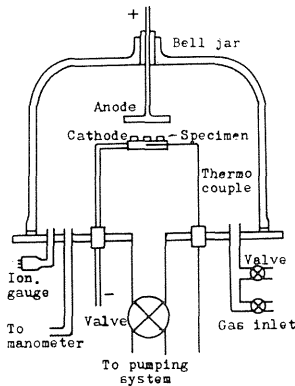


Fig. 1 Ion-nitriding apparatus.

巾15mm, 厚さ0.5mmのステンレス板でつくった。陽極と陰極間の距離は30mm一定とした。試料温度はアルミナ管およびガラステープで保護したアルメルクロメル熱電対を先端が直接陰極に接するように置き測定した。試料はイオン浸炭窒化装置の陰極上に試料どうしが互に接触しないように乗せた。そして、浸炭窒化室内を 3×10^{-2} Torrに排気した後、残存する空気を排除するため8~10 Torrの水素の挿入と排気を2~3回行なった。ついで、CO、N₂およびH₂の混合ガスを2~10 Torr封入し、陽陰極間に300~600Vの電圧をかけてグローを発生させ、試料を500~700℃で0.5~4hr浸炭窒化した。ガス圧は上記の浸炭窒化条件の範囲内でグロー放電の最も安定する圧とした。浸炭窒化後、試料の表面状態、組織、硬さ、析出物等を走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡観察、硬さ測定、X線回折により調べた。なお、光学顕微鏡観察用試料はナイタルで腐食し、硬さ測定にはマイクロビッカース硬さを用いた。

3. 結果および考察

3.1 表面

イオン浸炭窒化するとガス中に含まれるCOよりCが遊離し試料表面に付着することもあり、試料は黒化する。Fig.2は純鉄をCO:N₂:H₂=1:2:5の組成のガスを用いて試料温度700℃で0.5~4hrイオン浸炭窒化した時の試料表面の走査型電子顕微鏡像である。処理中に試料表面に小さな突起が生じ、時間の経過とともに成長している様子がわかる。4hrの処理により大きなもので約10 μ m程度になっている。このような突起物はイオン窒化時等においても見られる。その生因は試料表面におけ

る原子のガスイオンによるスパッタリングおよびスパッタされた原子の試料表面への再付着と深い関係があると、考えられるが、なぜ突起がこのような針または粒状となるのか、試料内部へのCおよびNの拡散浸透とどのような関係があるのか等不明な点が多い。イオン浸炭窒化した試料の色の変化は遊離炭素の試料表面への付着とこの突起物による。

浸炭窒化処理後、試料表面をX線回折すると、 ϵ Fe₂₋₃N, γ' Fe₄N, θ Fe₃C, α Fe相が検出された。Table 1~2にその結果をまとめた。ただし、検出された相はピー

Table 1 Results of X-ray analysis of iron surfaces ion-carbo-nitrided at 700°C in CO-N₂-H₂ gas mixtures. α , γ , γ' , ϵ and θ represent α Fe, γ Fe, γ' Fe₄N, ϵ Fe₂₋₃N and θ Fe₃C phases respectively.

Composition			Time (hr)		
CO	N ₂	H ₂	1	2	4
1	5	10	α γ γ' ϵ	ϵ γ'	α γ' ϵ
1	2	5	γ ϵ γ' α	γ ϵ α	α γ γ'
2	1	5	α γ' ϵ	ϵ γ'	γ' ϵ α γ
5	1	10	α γ ϵ θ	γ α γ θ	γ' α γ θ

Table 2 Results of X-ray analysis of iron surfaces ion-carbo-nitrided in CO-N₂-H₂ gas mixtures with the composition of CO:N₂:H₂=1:2:5. α , γ , γ' and ϵ represent α Fe, γ Fe, γ' Fe₄N and ϵ Fe₂₋₃N phases respectively.

Time (hr)	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
0.5	α γ' ϵ	α γ' ϵ	ϵ	γ' ϵ	γ' ϵ α
1	ϵ γ' α	ϵ α γ'	ϵ γ' α	γ' ϵ	γ ϵ γ' α
2	ϵ α γ'	ϵ α γ'	ϵ	ϵ γ'	γ' ϵ α
4	ϵ γ' α	ϵ α γ'	ϵ γ'	ϵ γ'	α γ γ'

クの高い順に並べた。また、析出相の存否を決定するにあたり、各相のピークの存在する位置に一つでも小さなピークが見出された場合、その析出相が存在しているとした。Table1は純鉄を試料温度700℃で浸炭窒化ガスの組成を変えてイオン浸炭窒化した時のX線回折結果である。表よりわかるように、イオン浸炭窒化された試料の表面には α Fe, γ Fe, γ' Fe₄N, ϵ Fe₂₋₃Nおよび θ Fe₃C相が生じている。 θ Fe₃C相はCO濃度の高いガスを使用した時のみ検出された。 θ Fe₃C相が析出する場合は少なかったが、これは浸炭窒化用ガスをフローせず室内に封入し浸炭窒化処理をしたため、処理中、炭化によるCの消耗および外気のリーク等により、ガス中のCO濃度

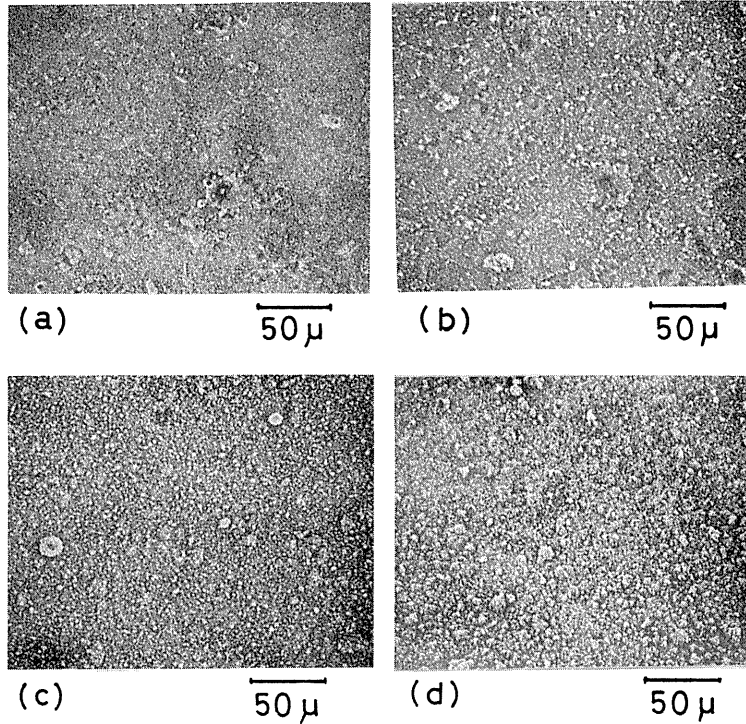


Fig. 2 Scanning electron micrographs of iron surfaces ion-carbo-nitrided at 700 °C for 0.5-4 hr in a CO-N₂-H₂ gas mixture with the composition of CO:N₂:H₂=1:2:5.

(a) 0.5 hr (b) 1 hr (c) 2 hr (d) 4 hr

が低下したためであると考えられる。Table 2は今回実験した中で最もよく硬化したCO:N₂:H₂=1:2:5の組成のガスを用いて、試料温度を変えて純鉄を浸炭窒化した時のX線回折結果である。550°Cまでは比較的高いαFe相のピークが検出されたが、600~650°Cでは高いγ'Fe₄NおよびεFe₂₋₃N相の他に一部で低いαFe相の回折ピークが検出されたのみであったので、試料表面はγ'およびε炭窒化物でおおわれていることが推察できる。700°Cの処理ではγFeがγ'およびε炭窒化物の他に検出された。試料表面にγFe相が生じたことはガスフローしていないため処理中にガス中のCO濃度が低下することに起因すると考えられる。

3.2 硬さ分布

CO:N₂:H₂=1:2:5の組成のガスを用い試料温度600~700°Cの間で純鉄をイオン浸炭窒化した時の試料断面の硬さ分布曲線および試料温度を700°Cと一定

にしガス組成を変化させ純鉄を浸炭窒化した時の硬さ分布曲線をFig. 3(a)~(f)に示す。

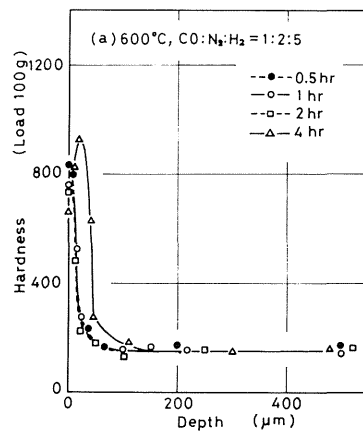
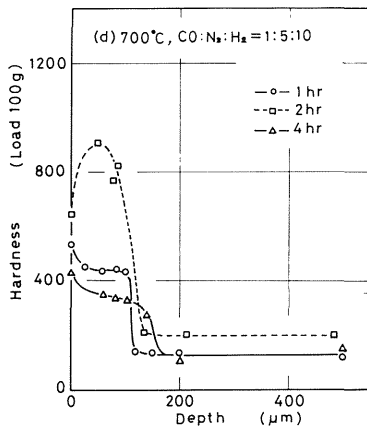
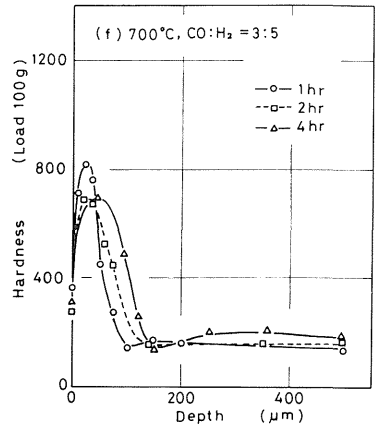
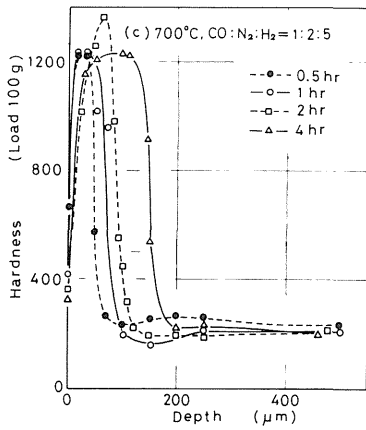
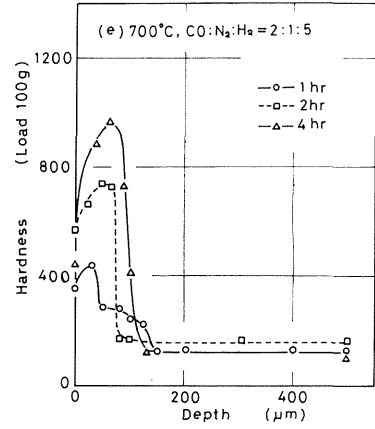
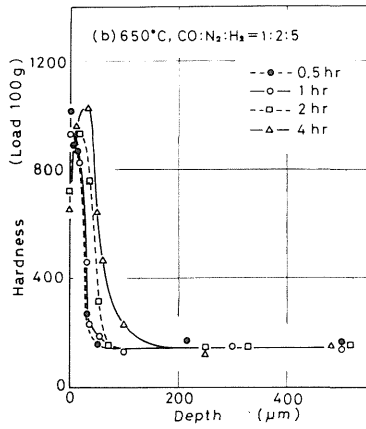


Fig. 3 Hardness distribution curves of the iron ion-carbo-nitrided in CO-N₂-H₂ gas mixtures.



(a)~(c)は処理温度を600~700°Cの間で0.5~4hr浸炭窒化した時の硬さ分布曲線であるが、全般的にみて処理時間の経過および処理温度の上昇とともに硬さが増しかつ硬化深さが深くなる様子が知られる。650°Cで処理

した(b)では深さ0.25mmのあたりで硬さがやや増している。原因は不明であるが、このように試料の表面近くではなく処理後の試料のかなり内部で硬さの極大を示すことが時にみられる。一方、処理温度が高い場合、試料の表面近くで硬さが低下しているが、これはTable 1の700°CにおけるX線回折結果より明らかなように試料表面に γ および少量の α Fe相が生成していることによる。この時生じる γ Fe相は浸炭窒化時にCおよびNの固溶によりA₁点が低下して生じた γ Feが残留 γ Feとして常温までもちきたされた結果生じたものであろう。試料表面に α Fe相が生じるのはガスフローを行っていないためおよび少量ではあるとはいえ外部より処理室内への空気のリークがあるため、ガス中の有効なCおよびN成分が処理中に減少するためと考えられる。

(c)~(f)は処理温度を700°C一定としガス組成を変化させ1~4hr純鉄をイオン浸炭窒化した時の硬さ分布曲線である。これらの図より、(c)のCO:N₂:H₂=1:2:5

の組成のガスを用いた時が最も硬化が大であることがわかる。したがって、このガス組成が純鉄のイオン浸炭窒化に最適であるといえる。CO ガスを多く含むガスをイオン浸炭窒化用ガスとして使用し、これに H₂ ガスを添加した場合、イオン浸炭窒化の初期に C がガス中より遊離し試料表面に均一に付着する。そこで、試料表面に対する直接のイオン衝撃が C 被膜により阻止され浸炭窒化が遅れることが推定される。(f) はこのため硬化が遅れたとみてよいであろう。一方、ガス組成 CO : N₂ : H₂ = 1 : 5 : 10 等の低 CO のガスを使用した時、浸炭窒化後の試料表面の X 線回折で θ Fe₃C(N) を検出できなかった。このことより判断して、ガス中の CO 量が少ない場合は、試料の窒化は促進されるが浸炭が困難となるので、硬さの上昇がそれ程大とはならないものと推察される。

3.3 組織

Fig. 4(a)~(d) にガス組成を変え純鉄を 700°C で 4 hr イオン浸炭窒化した時の試料断面の光学顕微鏡組織写真を示す。イオン浸炭窒化された試料表面には白または黒色に腐食される表面層が形成されている。これらの写真と Fig. 3(c)~(f) の硬さ分布曲線を対比させるとわかるように、この表面層の部分は純鉄をイオン浸炭窒化した時の表面硬化層の部分に相当する。これらの試料の表面を X 線回折すると、Table 1 に示したように ϵ Fe₂₋₃N, α Fe および γ Fe 相が検出された。ただし、CO 含有量の多い CO : N₂ : H₂ = 5 : 1 : 10 の組成のガスを用い処理した場合、微量ではあるが θ Fe₃C 相が検出された。したがって、これらの表面層は鉄およびその炭窒化物よりなると考えてよいであろう。

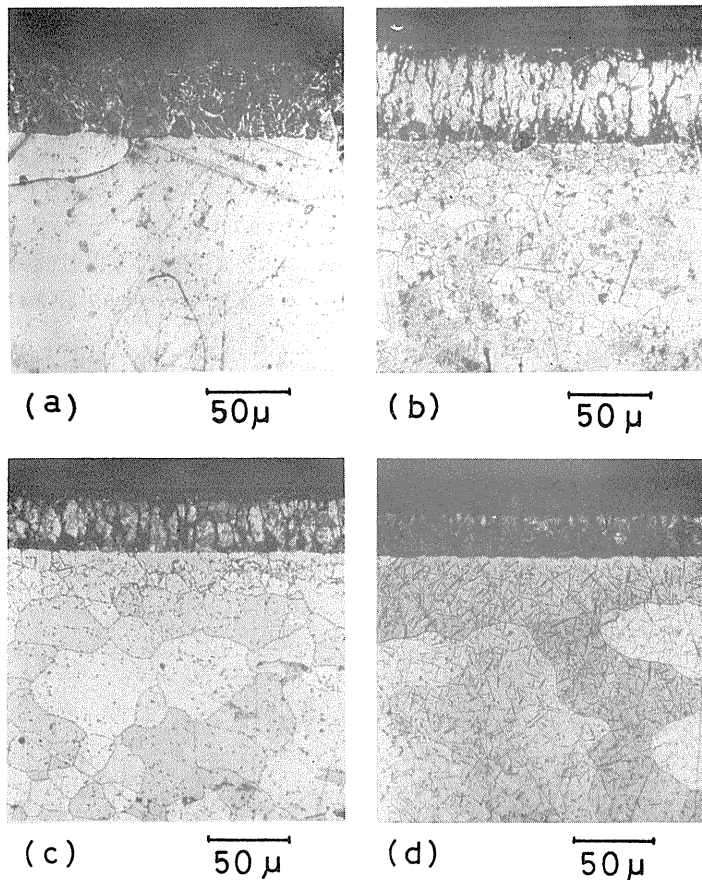


Fig. 4 Micrographs of the iron-carbo-nitrided at 700°C for 4 hr in different CO- N₂-H₂ gas mixtures.
 (a) CO:N₂:H₂ = 1:5:10 (b) CO:N₂:H₂ = 1:2:5
 (c) CO:N₂:H₂ = 2:1:5 (d) CO:N₂:H₂ = 3:0:5

Fig. 4(a)~(d)の組織写真を比較するとわかるように、純鉄を $\text{CO}:\text{N}_2:\text{H}_2=1:2:5$ の組成のガス中でイオン浸炭窒化した(b)の場合に最も白色の部分の多い層が得られた。Fig. 3(c)~(f)の硬さ分布曲線に示したごとく、この時硬化が最も激しかった。硬さが高く、腐食に強いことから、この白色の部分は鉄の炭窒化物であると推察される。

以上より、鉄をイオン浸炭窒化する場合、 $\text{CO}:\text{N}_2:\text{H}_2=1:2:5$ の組成のガスを使用すると良いことがわかる。

ただし、この組成のガスでイオン浸炭窒化すると、浸炭窒化の初期に多少炭素が試料表面に遊離し付着した。そこで、ガスフローして浸炭窒化処理をする場合は、 $\text{CO}:\text{N}_2:\text{H}_2=1:2:5$ よりもCO含有量の少ないガスを使用した方が良いと考えられる。

4. むすび

CO, N_2 および H_2 の混合ガスを使用し、試料温度500~700℃でガス組成を変えて純鉄を0.5~4hrイオン浸炭窒化し、次の様な結論を得た。

(1) 一般に、処理温度が高い程、硬さの高い、かつ深い浸炭窒化層が得られた。また、処理時間が長いと深い硬化層が得られた。

(2) $\text{CO}:\text{N}_2:\text{H}_2=1:2:5$ の組成のガスを使用した時、最も硬いかつ深い表面硬化層が得られた。この時、試料表面には鉄の炭窒化物よりなると考えられる白色の層が形成された。

(3) CO成分の多いガスを使用すると、イオン浸炭窒化初期にCが遊離して試料表面に付着しその後の浸炭窒化が阻害される。ガス中のCO成分の少ない場合、窒化は促進されるが浸炭されにくくなるので硬さの上昇が低下することが推察される。

参 考 文 献

- (1) 千早・浦尾・吉岡：日本金属学会誌，39，2 (1975)，156
- (2) F. Hombeck：Berg und Hüttenmännische Monatshefte，116 (1971) 484
- (3) B. Edenhofer, T. J. Bewley：Heat Treatment，76 (1976)，7
- (4) 浦尾，中島，千早：日本金属学会誌，39，9 (1975)，894
- (5) 浦尾，橘，一色：茨城大学工学部研究集報，26 (1978)，35
- (6) 日本金属学会編：鉄鋼Ⅲ (新制金属講座新版材料編)，日本金属学会 (1967)，348