解 説

UDC 621. 785. 53

窒化白層のもろさと軟窒化化合物層のねばさ

保 田 正 文*

The Brittleness of Nitrided White Layers and the Toughness of Soft Nitrided Compound Layers

Masabumi Yasuda

Synopsis

At first the brittleness and flaky behavior of the white layers formed at surface side in the gas nitrided cases of nitriding steel articles are described and discussed. The origins and mechanism for these properties are supposed. The ϵ -iron nitride phase of a certain superlattice structure with the maximum equilibrium content of nitrogen can be easily formed. This ϵ -phase may change partially into the ζ -iron nitride phase of a similar structure with the higher nitrogen content during slow cooling from nitriding temperature under a very high partial pressure of ammonia gas. The Griffith cracks may be thought to generate at ϵ - ζ common cleavage planes because of anisotropic expansion.

Secondly the compositions, structures and properties of the compound layers in the soft nitrided cases are reviewed. While the γ' -phases are thought to be ductile and high work hardenable, good wear resistance of the $\epsilon + \gamma' + \theta$ mixed phases may be contributed to a dispersion-strengthening effect of cementite.

1. は じ め に

本年6月14日に筆者は“鋼の軟窒化層の構造と性質”と題する講演を行なった。当初の予定は題目どおり軟窒化層に限定するつもりであった。しかし次節に触れるように、大同特殊鋼㈱中央研究所の若い研究者から提供を受けた一枚のデータで勇気を得て、20年ほど前に考えていたガス窒化表層のもろさとぜい性破壊についての筆者の考えを講演の前半に入れることにした。またタフトライド法以来軟窒化表層の化合物層の重要性が十分に認識されてきているが、ガス窒化で白層と呼ばれ

てその発生防止や発生後の除去対策に努力してきた人達にとっては白層とか化合物層とかの本質や性質はいったいどうなのか知りたくなるのではなかろうかと考えた。さらに両者を対比してみんなで考えていたよくことに役立てることができればとも考えた。本稿は上記講演内容の2つの主題を再びとりあげて記述したものである。次節でガス窒化表層のもろさ、次いで軟窒化層の構造と性質と題する項目をあげている。両節に述べられている筆者の所見はいずれも直接の立証データがない点を御了承下さるようお願いしたい。

2. ガス窒化表層のもろさ

NH_3 ガスを用いる窒化による表面硬化法については A. Fry の論文発表以来、窒化処理条件、

昭和52年11月1日 受付

*名古屋工業大学金属工学科教授、工博

窒化用鋼、窒化層の相構造、硬化機構、前後処理、設備など様々の関連項目について多くの研究が行なわれて発展した。

しかしこの硬化法は高周波表面焼入れ、ガス浸炭、さらに近年はタフトライド法以来の軟窒化法にくらべて用途が特定されあまり汎用されないようになってきている。簡単に言えば製品価格を高める要因を直接に防ぎ得る効果的対策を見付けることができなかったためではなからうか。第一に窒化用鋼を使わなくてはならず窒化処理前の手間もかかること、第二に窒化硬化速度が小さいので窒化時間が長くなるだけでなく、窒化炉の連続炉化が困難なためバッチ型操作の装入昇温、窒化処理温度からの冷却期も含めた操炉時間が長くなり、その間高価な NH_3 ガスを炉室内に送りつづければならないこと、第三に硬化表層に一般に白層と呼ばれるぜい化層が生じ、Floer 法のごとき二段または三段の拡散処理法によっても完全には防ぎ得ないことなどのためである。

わが国ではこれまで白層の問題よりも、窒化時間を短縮させるための研究のほうがより多くとり上げられてきたようである。しかも白層のもろさは常に指摘されるが、その原因についての論議は見あたらなかった。本節ではこのもろさに関する筆者の約20年前にいただいた考えを敢えて述べることにした。

1965年頃までのわが国で行なわれていた窒化法は、筆者の知る限りでは前述の第二、第三の欠点を改善できる Floer 法よりも、作業が単純な一段窒化法がむしろ広く採用されていた。その理由については単に技術的な事項だけを列挙しても十分ではないが、主題から外れるので説明を省略する。

はじめに一段窒化法の作業内容を代表的な例を用いて紹介する。焼入焼もどし後切削加工でほとんど完成品に近い精度にまで仕上げられた SACM1 鋼製の部品を窒化炉内に入れる。室温近くの温度のこの炉室内に NH_3 ガスを送って空気を排除する。炉室内が NH_3 ガスで十分に置き換えられてから昇温する。部品の表面が所定の窒化温度たとえば 520°C に均一に到達するまでの昇温期間中に NH_3 送気量を次第に多くして 520°C で NH_3 が30%だけ熱分解している状態を準備しておく。 NH_3 は不安定な窒化物であるので加熱されると分解しやすくなり、この場合鋼表面は触媒の

第1図 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合気 (全圧は1気圧) と Fe との平衡¹⁾

役割りを果たす。低分解率状態の $\text{Fe}-\text{NH}_3-\text{H}_2$ 系ふん囲気内で Fe の表面は約 350°C ですでに γ' 相以上の高 N 濃度の窒化鉄となり得ることが第1図¹⁾から理解される。 520°C 、30%分解の状態での炉室内圧力すなわち炉気的全圧は水柱で20~60 mm となっているのが普通である。所定の窒化時間たとえば50hr この状態を保持したあと炉温を下げはじめる。一般には NH_3 ガスを送りつづ約 150°C 以下になるまで徐冷する。鋼表面はすでに高 N 濃度 (一般には11 wt %) の ϵ 窒化物となっているのでその触媒能力は昇温時よりも低下している上に、降温とともに NH_3 は分解しがたくなって NH_3 送気量を少なくしない限り表面の ϵ 相の N 濃度はなお高められることになる。

このような操業条件によって全硬化深さは約 0.5mm、最高硬さは Hv(0.5~1kg) 約1100~1150 の値が得られる。最高硬さを示す位置は白層の厚さ約 $40\mu\text{m}$ にさらに約 $10\mu\text{m}$ 加えた約 $50\mu\text{m}$ の深さにある。この部分はナイトルあるいはビタル腐食によって光学顕微鏡下でとくに黒く観察されることが多い。窒化温度がやや高く、窒化時間がきわめて短い処理例ではあるが参考のために第2図²⁾を挙げる。

第3図³⁾は K. H. Jack が示した $\text{Fe}-\text{N}$ 系平衡状態図である。 ϵ 相は $\text{Fe}-\text{NH}_3-\text{H}_2$ ふん囲気内で温度、N 濃度ともに広い範囲にわたって存在できる最密六方晶の $\text{Fe}-\text{N}$ 固溶体である。窒化表層に形成されている白層とはどの鋼種の場合でもこの固溶体を意味している。 ϵ 相とこれよりもわずかに 0.1wt % 強だけ N 濃度の高い γ 相との格子定数が第4図⁴⁾のように示されている。

白層の部分は部品使用中に剝離したり欠けたり

第2図 焼入焼もどし後550°C×7.5 hr一段窒化した SACM1 の硬化層²⁾

第3図 Fe-N 平衡状態図³⁾

第4図 ϵ 窒化鉄および γ 窒化鉄相の格子定数⁴⁾(図7参考)

することが多い。時には窒化炉から取り出した状態ですでにそれらの微候が認められることがある。一段窒化処理後に機械的研磨で白層の大半または全部が除かれ、同時に最終寸法に精密に仕上げられるのが普通であった。

筆者は1957年に SUS410 鋼製部品の窒化面に生ずるふくれや剝離の発生原因と防止策に関する調査を行なった。引き続いて白層のもろさに関する研究を試みた。水害によってデータの大半を失ったので残ったデータやメモをもとに実験内容と観察できた二、三の事項を以下に記述する。

S15C, S35C, SCM3, SACM1, 超快削鋼, および SUS410 の熱間圧延棒鋼の圧延のまま, 焼ならし, 焼入焼もどし, および S15C と超快削鋼についてはさらに冷間引抜きの各状態で $5 \times 10 \times 15$ mm の小試験片を削り出して一段窒化を行なった。窒化温度としては $500 \sim 650^\circ\text{C}$, 窒化時間としては $7 \sim 50$ hr の範囲でそれぞれ選んで組み合わせた。NH₃ の分解率を常に 30% に保つようにしたが, 約 400°C 以下では NH₃ 送気量を一定にするだけで分解率を測定しなかった。炉から急速に出し入れできる移動式石英反応管を用い, 窒化温度から炉冷する場合と反応管を炉外に出して水冷による急冷の場合とで結果の比較を行なった。

第5図²⁾は SACM1 についての硬化状況を示

第5図 焼入焼もどした SACM1 のガス窒化による硬化状況²⁾

す。図の“S”と記された表層は白層である。白層の厚さ、硬化層の硬さと分布は窒化後の冷却速度の差の影響を示さなかった。※印は窒化試験片をグラインダーで研削したとき稜部や角部での剝離や欠けがとくに激しかった試験片を示しており、※※印は荷重50gでHvを測ろうとしたが圧痕に割れを生ずるほどぜい化した試験片を意味している。窒化後炉とともに自然冷却させた試験片はS15C, S35C以外のどの鋼でも剝離や欠けを起し易いことを認めた。しかも徐冷試験片ほど剝離は窒化面に平行に近くなり、剝離片は箔状を呈するものが多くなった。その厚さは白層の1/3~1/2に相当した。試みにピクリン酸ソーダ液で煮沸腐食してみた。徐冷試験片の白層は表面から1/3~1/2の深さまでとそれよりも内部とで窒化面に平行な二層に腐食像が分かれることがわずかながら認められた。剝離片の形と厚さに対応しているように考えられ、N量の定量、X線回折を試みたが試料採取のむづかしさのため当時は成功できなかった。

以上のような剝離や欠けをまったく起さないようになるには何度の温度で焼なましすればよいかを調べてみた。所定の温度に保った鉛浴に10min間浸漬して空冷したところ、SACM1では約750℃以上、SUS410では約850℃以上の温度が必要であった。浸漬時間を30min間に延長した場合、それぞれ約680℃、800℃であった。

第6図²⁾はSUS410試験片の窒化前のマイクロ組織のちがいが窒化後の白層の厚さ、もろさ、硬化深さなどに及ぼす影響を明らかに示している。この鋼の場合白層はむしろ黒層と称してよいほどにナイトルで強く腐食された。

超快削鋼についてはデータはすべて失ったので明確ではないが、窒化面にふくれが生じやすく、剝離しやすいように思われた。しかし快削性介在物とこれらを直接に関連づけられるような観察結果は得られなかった。

わずか数十μmの厚さの白層内の硬さ分布を求めようとしたが失敗した。しかし白層の中央部で荷重を5あるいは10gに低めて得たHvの値は窒化層の最高値よりも常に低く、たとえば第2図の場合は最高約800であった。白層の性質については当時の文献では単にもろい、硬くてもろい、硬いともろい、あるいは稀には軟かいのにもろいなど

第6図 SUS410のQ.T. および圧延のまゝの、550℃×7.5hrの窒化硬化状況

と形容されていた。SACM1の場合についてのみ筆者が形容するとすれば著しくは硬くないがきわめてもろいと表現すれば妥当のように思われる。

このようなもろさそのものはJackの論文内容、また容易に剝離や欠けを起すのはガラスのぜい性破壊についてのGriffithの理論を当時筆者はそれぞれ結びつけて機構を推測していた。Jackによればε相はN原子が六方晶内の八面体位置に侵入し、N濃度が高くなるほど規則格子化した構造となる。N濃度が11.0wt%からわずかに0.1wt%強高い場合、500℃以下でε相内に一部斜方晶のσ相が容易に生じ得る。N量11.0wt%のε窒化物相がすでに延性をほとんど失っているものとし、ε→σの変化によってε窒化物の六方晶格子のC軸に垂直な面での格子ひずみの対称性が悪くなり、同時にσ窒化物の斜方晶のb軸方向の大きな異方的膨張が起こる(第7図⁴⁾参照)。したがって筆者は窒化後の徐冷中に500℃以下とくに400~300℃

第7図 ϵ 相(左)と γ 相(右)との八面体侵入位置⁴⁾

第8図 S15Cのガス窒化で確認された Fe₂N⁵⁾

でN量が増し、完全弾性体に近い状態にある ϵ 格子のC軸に垂直な面の一部が同じく規則格子構造をとる γ 格子に変化するとき、この面がへき開破壊面となってグリフィスクラックを潜在的に持つ状態となっているのではないかと推測した。もしそうであるとすれば砥石の砥粒の先端で衝撃荷重が与えられるならばクラックは容易に拡大されるはずである。これを追求する機会を得ないままに放置していたところ、最近第8図⁵⁾のごとき興味あるデータの提供を受けた。このデータによって筆者の古い実験結果と所見とを公表する気持になった。

ガス窒化表層の白層のもろさや剝離の本質についての解明は容易ではないであろう。かつ解明されたとしても効果的な防止対策をあらたに考え出せる見通しも少ないと思われる。それはともかく形成された白層が全部有害無益とする必要はな

く、筆者の結論で表面側の約1/2の深さまでがトラブルを生じ易い層である。アメリカの National Forge 社での長尺重量物のガス窒化を Floe 法で実施している最近の例が紹介されている⁶⁾。これによれば多少の白層は部品窒化後の後処理や使用中の脱窒化防止にむしろ必要としている。

3. 化合物層の構造と性質

1961年に創刊された“熱処理”誌の記事やその後入手した技術資料によってタフトライド法の内容がわかるようになった。原則的にどんな鉄鋼材料にも適用して効果があり、処理時間は短かく、白層は化合物層と呼ばれて重要な機能を持っているなど、前節に挙げたガス窒化の3つの欠点が見事に克服されていることに驚いた。

わが国ではとくに自動車工業を中心とする機械および機械部品産業の発展とともにタフトライド処理が汎用されるようになった。炭素鋼や低合金鋼製部品の耐疲れ性と耐摩耗性を顕著に改善できることはすばらしいことである。

その後1970～1971年頃に筆者はNi-temperのことを知った。アメリカの Ipsen 社によって開発されたガス軟窒化法でRXガスとNH₃ガスとの等量混合気を570°Cの炉内に送る方法である。わが国では公害問題の論議が盛んな頃であった。タフトライド処理とはほぼ同じ効果が得られることが確かめられ、連続式炉での生産性の高い処理ができるので早くも自動車メーカーで実用された^{7a)}。自主開発のわが国独自の方法や設備も次々と発表され実用化された。

大同中研の若い研究開発グループによる新しいガス軟窒化用鋼や処理方法の開発、その基礎となるいくつかの研究活動に筆者もスタッフの一人として参加させていただいた。化合物層の厚さ、組成、構造、性質などに関する最新のデータに接することができるようになった。

数年前からわが国でイオン窒化法が急に脚光を浴びるようになった。この方法は1932年頃にドイツですでに発明されていたそうであるが、Klöckner Ionon 社によって完全に工業化されたとのことである。

以上の4方法の類似点と相違点とを要領よくまとめた表が発表されており関係者にとって有益であろう⁸⁾。

本節では新しいデータをもとに化合物層の構造と性質について検討し、筆者の所見も若干加えられている。タフトライド法やガス軟窒化法は低温浸炭窒化法である。Fe-C-N系の平衡状態図はF.K. Naumann らによって詳しく研究されており、575℃の場合を引用すれば第9図のとおりである¹⁰⁾。

まず軟窒化表面の化合物層の組成、結晶構造、厚さなどのデータを参照する。第10および11図は

第9図 Fe-C-N系の約575℃での平衡状態図¹⁰⁾

第10図 低温ガス浸炭窒化処理層のX線回折プロフィール⁷⁾

第11図 低温ガス浸炭窒化処理層のN, C, O分布⁷⁾

連続式炉によってガス軟窒化処理された部品の処理層のX線回折線およびN, C, Oの分布状況である⁷⁾。高橋らのこの報告によれば570℃で2.5hrタフトライド処理後油冷された場合とビット炉内で570℃で3hrガス軟窒化処理後油冷された場合の表面の化合物層の構成相はともに第10図の結果との間に有意差が認められなかった。NおよびCの表面からの拡散深さは化合物層の厚さに相当しており、Oは化合物層の最表面近くにだけ存在している。同報告によればタフトライド処理層についても第11図と類似である。Oがどのような状態で存在し性質に如何に影響するのか不明であるが興味深い。高瀬によって求められた第12～14図¹¹⁾もN, Cともに化合物層内だけが濃い濃度を示しており、 $\text{NH}_3 : \text{RX} = 50 : 50$ の場合Nの拡散量をもっとも多く、Cについては $\text{NH}_3 : \text{RX} = 70 : 30$ のRXガス比の少ないほうが常に拡散量が多くなっていることが注目される。第1表¹²⁾は数種類の鋼種で4つの方法で得られた生成層のちがいを示している。イオン窒化法では γ あるいは ϵ どちらかの単相から成る化合物層が容易に得られることが一つの大きな特徴とされており、第9図に見られたように、 γ 相(面立方晶でN原子はランダムに浸入している)はFe-C-N系においてCをmax. 0.2%程度しか固溶せず、N量の範囲も5.3～6.0%で、この狭い領域の延性に富むと想像さ

第12~14図 ガス軟窒化の化合物層のC, N量と送気条件との関係¹¹⁾第1表 若干鋼種のガス窒化および軟窒化による化合物相の比較¹²⁾

処理 化合物層の相 形態など	イオン窒化						ガス窒化	タフトライド	ガス軟窒化
	H ₂ 75% + N ₂ 25%, 5Torr 530°C × 12hr				H ₂ 20% + N ₂ 80%, 2Torr 520°C × 4hr		NH ₃ 100%, 530°C × 36hr	570°C × 4hr	NH ₃ RX等量 570°C × 4hr
	Si5C	S45C	SCM3	SACM1	Si5C	S45C	SACM1	Si5C	Si5C
生成層の種類	γ'	γ'	γ'	γ' + ε	γ'	γ' + ε	(ε) _(γ) + γ'	ε + γ'	ε + Fe ₃ C + γ'
最表面N (%)	5.8	—	—	5.8	5.9	—	11.0	7.4	7.4
最表面C (%)	0	0	0	0	0	0	0	0.9	1.0
化合物層厚(μ)	6	6	—	—	6	6	—	15	25

れる相が第1表の例のように工業的に確実に得られることは性質、用途面に今後少なからぬ影響を及ぼすと考えられる。さらに第1表から高N濃度ふん囲気のイオン窒化では処理される鋼種のC含有量が増すならばε相が生じ、また同じSi5Cでもガス軟窒化ではFe₃Cが固定されているがタフトライド法では認められないなどいずれも注目すべき示唆が得られる。

化合物層の厚さについては鋼種が一定ならば実用されている処理条件の範囲では温度や時間の影響はさほど大きくないような印象を受けるのであるが、NH₃ガス50vol.%, COガス40vol.%, N₂10vol.%の組成の混合気によってSi5Cを軟窒化処理した結果、温度の主効果がとくに大きく¹³⁾、次いでガス組成を変化させるとその影響も大きいこと¹⁴⁾を指摘する報告がある。

化合物層の性質、とくに強じん性については阿部らはMAC24鋼にガス窒化あるいはイオン窒化

を施して転動摩耗試験を行ない、表面およびその近傍の相がFe₄Nとα-Feからなるイオン窒化の場合がFe₂N, Fe₃NおよびFe₄Nからなるガス窒化の場合よりも摩耗量のはるかに少ないことを発表し¹⁵⁾、またF. Hombeckは32CrMoV 1210鋼の棒状試験片にイオン窒化またはガス窒化したあとねじり試験を行なって、表層が破断するまでのねじり角度が化合物層なしの場合、γ'単相の場合、ε単相、γ' + ε混合相の順に小さくなることを示した¹⁶⁾。N原子がランダム、したがって均一に各面心立方格子内に侵入しているγ'の延性を示しているものと言えよう。筆者はオーステナイトの加工硬化指数が一般に高いことおよび水じん処理された高Mn鋼の特徴的なねばさと高い加工硬化性と考えあわせて、γ'単相の化合物層を有する部品の応用範囲が推定されるのではないかと考える。ましてイオン窒化法はNを吸収し窒化物を形成し得る非鉄金属材料にも適用できるとされている

ので将来が期待される。このようなことから γ' あるいは ϵ 単相が best で、二相以上の混合相には三軸応力（ひずみ）がすでに内在しているのでよくないとする意見もある。筆者はこの意見には賛同しがたく、適切な分散硬化状態の化合物層はより広い範囲の普遍的な用途向けに必要であると考え。たとえば第15図¹⁷⁾の場合、耐摩耗性は $\text{NH}_3/(\text{NH}_3+\text{CO})$ 比20~50%でよい値を示しているが、この処理条件での化合物層は $\epsilon+\gamma'+\text{セメント}$ である。この場合の筆者の結論は、 $\epsilon+\gamma'$ の Hv 約500~350の生地で Hv 約1300のセメントが超顕微鏡的に均一に分散した化合物層は総合して Hv 約800となり、汎用性のある一つの代表的化合物層となり得るのではないかということである。第15図に見られる塩水噴霧試験の結果は N 濃度の高い ϵ 相内に γ' 相が分散している状態で最高の耐食性を示し、 Fe_3C が認められる状態ではよくなかった。

第15図 NH_3+CO 混合気で軟窒化したS15C試験片の耐摩耗性と耐食性¹⁷⁾

4. あとがき

歯車、軸、カム、キーなど多くの機械要素が廉価な汎用性のある金属材料でつくられ、表層の成分や組織を適切に変化させられて、それら要素部品の性能や使用寿命が顕著に改善される技術が着々と開発されてきていることはまことに慶ばしいことである。ガス軟窒化法が実施されるようになって以来化合物層についての研究が増してきている。鉄鋼材料の表面硬化技術の基盤が固められることになると考えられる。本稿が読者に多少とも益する所があれば幸いである。

(文 献)

- 1) Lehrer, E : Z. Elektrochem, **36** (1930), 383
- 2) 保田正文 : 1957年, 未発表
- 3) Jack, K.H. : Proc. Roy. Soc. A, **208** (1951), 200 ; Acta Cryst., **5** (1952), 404
- 4) Jack, K.H. : Acta Cryst., **5** (1952), 404
- 5) 神谷久夫 : 1975年, 私信
- 6) Metal Progress, **103** (1973), 92
- 7) 高橋正一ほか : 三菱重工技報, **9** (1972-7), 461
- 8) 橋本亀太郎 : 熱処理, **14** (1974) 4, 212
- 9) 広瀬泰弘 : 金属, 1977年 3 月, 臨時増刊号, 44
- 10) Naumann, F.K., Langenscheid, G. : Arch. Eisenhüttenwes., **36** (1965) 9, 677
- 11) 高瀬孝夫 : 第18回アグネセミナー, 昭和47年 3月30日
- 12) 保田正文ほか : 熱処理, **16** (1976) 6, 73
- 13) 国枝政幸ほか : 鉄と鋼, **59** (1973) 11, 198
- 14) 国枝政幸ほか : 鉄と鋼, **60** (1974) 4, 279
- 15) 阿部吉彦ほか : 三菱製鋼技報, **8** (1974) 2, 67
- 16) Hornbeck, F. : Berg-u. Hüttenmännische Monatshefte, **116** (1971) 11, 488
- 17) 保田正文ほか : 電気製鋼, **46** (1975) 4, 31