純鉄の浸窒焼入れ組織

千葉 真^{1,*} 宮本 吾郎² 古原 忠²

¹東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

²東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 4 (2012), pp. 256-264

© 2012 The Japan Institute of Metals

Microstructure of Pure Iron Treated by Nitriding and Quenching Process

Makoto Chiba^{1,*}, Goro Miyamoto² and Tadashi Furuhashi²

¹Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Austenite formation on the surface of pure iron during nitriding in a mixture of NH_3 and H_2 gases and surface hardening due to formation of iron-nitrogen martensite by subsequent quenching were investigated. In nitriding at 973 K at a partial pressure of NH_3 (f_{NH_3}) of 5% and 10%, austenite layer is formed at the surface while double-layered structures consisting $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ and austenite are developed at f_{NH_3} of 20%. In addition, at these high f_{NH_3} , voids are formed in $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ nitride as well as austenite with high nitrogen content. At f_{NH_3} of 5% and 10%, the growth rates of austenite accords with parabolic growth law and become faster with increasing f_{NH_3} . On the other hand, after prolonged treatment at f_{NH_3} of 20%, thickness of the nitrided zone is less than that for 10% due to substantial formation of voids and resultant emission of nitrogen from the surface. The hardness of the nitrided zone is nearly the constant at 800HV in the specimen nitrided at f_{NH_3} of 5% whereas softening near the surface occurs in the specimens nitrided at f_{NH_3} of 10% and 20% due to formation of the retained austenite and the voids.

(Received December 6, 2011; Accepted January 23, 2012; Published April 1, 2012)

Keywords: martensite, nitrogen, surface hardening, retained austenite

1. 緒 言

鉄鋼材料の表面硬化処理法として高炭素マルテンサイトの形成を利用した浸炭処理や合金窒化物による析出強化を利用した窒化処理が広く用いられているが、浸炭処理では処理ひずみの大きさが、窒化処理では処理時間の長さや硬化層の薄さが問題となっており改善が求められている。そのため、浸炭処理に比べ処理ひずみが小さく、窒化処理より短時間で比較的厚い硬化層が得られる新たな表面硬化処理法としてN-クエンチ法¹⁾とも呼ばれる浸窒焼入れ処理法が開発され、工業的に利用され始めている²⁾。

浸窒焼入れ処理法はFe-N 2元系のA₁点(863 K)以上の温度域で鋼表面から窒素を拡散浸透させて高窒素オーステナイトを表層部で得た後に、焼入れて硬質な高窒素マルテンサイトを生成させる表面硬化法である。浸窒焼入れ処理法は浸炭処理に比べ低温で処理を行うため熱ひずみが小さく、母材がオーステナイト化しない温度域では変態ひずみも小さい。また窒化に比べて高温で処理を行うため処理時間が短くなることが期待される。一方で、同様の窒素吸収を利用した浸炭窒化処理では表面でボイドが生成することが報告されてお

り³⁾、浸窒焼入れにおいてもボイド生成が問題となることが予想される。

鉄鋼材料における浸窒焼入れ組織に関する研究は、浸炭焼入れや窒化処理に比べ少ない。浸窒中のオーステナイト生成に関してGrozierら⁴⁾は923~1123 Kにおいて、 H_2/NH_3 混合ガス雰囲気下で NH_3 割合を1.4~9.7%の範囲で変化させて純鉄に浸窒処理を施し、試料表面での窒素オーステナイトの成長に影響を及ぼす因子について調査している。その結果、彼らはオーステナイトの成長がオーステナイト中の窒素拡散に律速され、成長速度は放物線則に従うことを示している。さらに、温度の上昇および NH_3 割合の増加とともに成長速度が増加すること、試料表面状態およびオーステナイト/フェライト母相間の結晶方位関係が成長速度に影響を及ぼすことを明らかにしている。一方、Pavlickら⁵⁾は処理温度を923~1073 K、 NH_3 割合を0~10%の範囲で変化させてFe-M 2元合金に浸窒処理を施し、窒素オーステナイトの成長に及ぼす合金元素の影響を調査している。しかし、これらの研究^{4,5)}では浸窒処理中の表層でのオーステナイトの生成挙動のみに注目し、焼入れ後の表面硬化状態は調べられていない。浸窒焼入れ処理を今後さらに有効な表面硬化処理へと発展させていくためにも、処理条件と浸窒組織、硬度分布の関係を明確にすることが重要である。

そこで本研究では純鉄を対象として、主に973 Kにおいて種々の H_2/NH_3 混合雰囲気中で浸窒処理後に焼入れを行

* 東北大学大学院生、現在：㈱小松製作所(Graduate Student, Tohoku University, Present address: Komatsu Corp.)

い、浸室組織と硬度分布に及ぼす浸室時間およびガス組成の影響を調べた。

2. 実験方法

本研究では Table 1 に示す組成の工業用純鉄を供試材として用いた。等軸フェライト(α)粒組織を得るため、フェライト温度域の 973 K で 18 ks の焼きなまし処理を行った。その後、この試料を 8 mm×15 mm×3 mm に切り出し、表面をエメリー紙(# 220~# 1500)を用いて湿式研磨した後、アセトン洗浄を行った。浸室焼入れ処理には炉心管内径が φ22 mm である雰囲気焼鈍縦型焼入れ炉を用いた。装置の模式図を Fig. 1 に示す。初めに試料を前室に保持して、炉を昇温し真空引き後 H₂/NH₃ ガスを導入して定常状態とした後、炉内に試料を移動し浸室処理を施した。浸室温度は 973~1273 K とし、種々の時間保持した後、試料を室温の油中に焼入れた。処理雰囲気は大気圧であり、炉内に導入するガス流量を 100 mL/min として、導入アンモニア割合 ($f_{\text{NH}_3} = 100 \times P_{\text{NH}_3} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{NH}_3})$) を 5~20% の間で調整した。ここで浸室温度は炉内の熱電対によって、導入ガス組成はマスフローコントローラーによって制御した。

浸室処理温度では次式で示すアンモニアの熱分解反応が起こり、導入ガス組成と実際の炉内の処理ガス組成にずれが生

じる。

そこで、水素センサーにより得られた排ガス中の H₂ 分圧と導入ガス中の H₂ 分圧との差から式(1)によるアンモニアの熱分解量を計算し、排ガス中のアンモニア分圧を求めた。Table 2 に本研究で行った各浸室処理温度における導入ガスと排ガス中のアンモニア分圧を示す。本研究での主要な処理条件である 973 K ではほとんどアンモニア分解は生じていないが、1273 K 処理では大幅にアンモニア分圧が低下する。しかしながら以降、簡便のため本稿では処理アンモニア分圧条件として導入ガス中のアンモニア割合 (f_{NH_3}) を示す。

浸室焼入れ材の組織を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。処理後の試料を長手方向に 2 つに切断して樹脂埋めし、切断面をエメリー紙(# 220~# 1500)により湿式研磨した後、ダイヤモンド研磨(1, 3 μm)とコロイダルシリカ研磨により鏡面に仕上げ、3%ナイトール溶液を用いて組織を現出させた。また、浸室層の厚さについてはそれぞれの試料について 6 カ所で測定し、得られた厚さを平均した。一部の浸室焼入れ材については電子線後方散乱回折(EBSD)を用いて組織の相同定を行った。断面でのビッカース硬度分布は微小硬度測定装置を用いて荷重 0.98 N で測定した。その際、試料表面から等しい距離で 7 点測定し、最大値と最小値を除く 5 点について平均値を得た。

浸室焼入れした試料をアセトン中で超音波洗浄した後、Rigaku 製 Ultima IV X 線回折装置(XRD)を用いて試料最表面の構成相を同定した。XRD 測定は 30°<2θ<80°の範囲で行い、X 線源には Cu 管球(kα 線: λ=0.15418 nm)を用い、管電圧は 40 kV、管電流は 40 mA とした。この測定条件での X 線浸透深さは約 5 μm である。試料最表面のオーステナイト中の固溶窒素濃度を測定するために、XRD 測定により得られた残留オーステナイトの{111}, {200}, {220}面間隔から Nelson-Riley 関数を用いた外挿法により格子定数を求めた⁶⁾。その後、以下に示すオーステナイトの格子定数と固溶窒素濃度 X_N (N 原子数/Fe 原子 100 個)の関係式($a/nm = 0.3564 + 0.00077X_N$)⁷⁾から試料最表面のオーステナイト中の固溶窒素濃度を求めた。

また、コロイダルシリカ研磨により断面を鏡面に仕上げた試料をアセトン中で超音波洗浄した後、JEOL 製 JXA-8530F (FE-EPMA)を用いて窒素濃度分布を測定した。加速電圧は 15 kV で測定には Kα 線を用い、各測定値に対して ZAF 補正(Z: 原子番号効果, A: 吸収効果, F: 蛍光励起効果)を行い定量値とした。濃度は表面から等しい距離で 5 点測定し、最大値と最小値を除く 3 点について平均した。

3. 実験結果

Fig. 2 に 973 K で種々のアンモニア分圧において 7.2 ks および 72 ks の浸室処理後焼入れした純鉄の試料最表面の XRD 測定結果を示す。5%のアンモニア分圧で処理した試料の表面構造はマルテンサイトと残留オーステナイトであり、10%では残留オーステナイトとごく少量の ε 窒化物

Table 1 Chemical composition of the specimen used. (mass%)

	C	Mn	P	S	Si	Fe
Pure iron	0.014	0.001	0.001	0.005	0.006	bal.

Fig. 1 Schematic illustration of nitriding and quenching furnace.

Table 2 Volume fraction of NH₃ in inlet and outlet gases.

Inlet gas (f_{NH_3}) (%)		1	5	10	20
Outlet gas (%)	Nitrided at 973 K	1	5	10	20
	Nitrided at 1123 K	1	5	10	18
	Nitrided at 1273 K	1	3	5	7

Fig. 2 XRD profiles measured from the specimen surface nitrided at 973 K at various f_{NH_3} .

(Fe_{2-3}N), 20%では $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ と少量の γ' 窒化物(Fe_4N)で構成されていることが分かる. 一方, 後述するように長時間の処理により浸窒組織が大きく変化する 20%処理材では, 72 ks 浸窒後表面は $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ のみで構成されている.

Fig. 3(a)~(d)に 973 K において 5%のアンモニア分圧で種々の時間浸窒処理した後, 焼入れた純鉄の断面光顕組織((a), (b))と硬度(c)および窒素濃度分布(d)を示す. Fig. 3(a), (b)の光顕写真に示すように, 973 K は Fe-N 系の A_1 点(863 K)以上であるため, 浸窒処理によって窒素濃度が増加することで試料表面にオーステナイト(γ)が生成し, 焼入れることにより内部のフェライト母相との間に明瞭な境界を持つマルテンサイト層が生成する. ここで, XRD 測定および後で述べる EBSD 測定により, マルテンサイト層中にはオーステナイトが残留していることが確認されているため図中では M(γ)と表している. 7.2 ks 処理材(Fig. 3(a))と比べ, 処理時間が 72 ks に増加(Fig. 3(b))するとマルテンサイト層の厚さは単調に増加する. 対応する硬度分布(Fig. 3(c))では, いずれの浸窒時間でも浸窒層内の硬度は 800HV でほぼ一定であり, マルテンサイト/フェライトの境界部分で急激に減少する. また, 内部のフェライト母相へも窒素が流入し, 浸窒後の焼入れ中に微細な鉄窒化物が析出することおよび一部の窒素が固溶した状態で室温まで持ちこたされることで, 処理前の硬度と比べ明瞭な硬度上昇が見られる. Fig. 3(d)の窒素濃度分布図では, 残留オーステナイトの格子定数より求めた試料最表面の窒素濃度と, EPMA 測定により得られた断面窒素濃度を合わせて表している. また, 図中の点線は ThermoCalc によって計算した 973 K での Fe-N 2 元系状態図における各相境界の窒素濃度を表している. 表面窒素濃度は 7.2 ks および 72 ks 処理材とも 1.8 mass% で一定であり, Fe-N 状態図から予想される γ 単相域に相当する窒素濃度である. 窒素濃度は表面から単調に減少し, マルテンサイト/フェライト界面付近で 1.2 mass% となる. この窒素濃度も状態図から予想される $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 相境界の窒素濃度と測定誤差内でよく一致している. また, フェライト母相中の窒素濃度は非常に低い.

同様に 10%および 20%のアンモニア割合で処理した試料の光顕写真, 硬度分布および窒素濃度分布を Fig. 3(e)~(h), Fig. 3(i)~(l)にそれぞれ示す. (e), (f)に示す 10%処理材では, 5%処理材((a), (b))と比べてマルテンサイト層の厚さが増加している. また表面付近には白矢印で示すように点列状の黒点が見られる. これは, 後で 20%処理材の SEM 写真(Fig. 4)に示すようにオーステナイト粒界および $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の粒界に沿って生成するポイドである. この浸窒条件では, Fig. 3(g)に示すように表面で顕著な軟化が見られ, 内部ほど硬度は増加して最高硬度(800HV 程度)に達した後, マルテンサイト/フェライトの境界部分で硬度は急激に減少する. 表面における軟化は XRD 測定結果(Fig. 2)を考えると, 多量のオーステナイトが残留したためと考えられる. 時間が経過しても, 表面硬度が低く内部ほど硬度が増加する硬度分布の特徴は変化しない. 一方, 試料表面の窒素濃度(Fig. 3(h))は 2.7 mass% (7.2 ks)および 2.5 mass% (72 ks)であり, 浸窒時間の増加に伴い若干減少するが, この温度における $\gamma/(\gamma+\epsilon)$ 相境界の窒素濃度と良く一致している. またいずれの浸窒時間においても窒素濃度は表面から単調に減少して, マルテンサイト/フェライト界面付近で $(\alpha+\gamma)/\gamma$ 相境界の窒素濃度と一致する.

20%のアンモニア分圧において 7.2 ks 処理した試料では, 浸窒層の内部に明瞭な境界が見られる(Fig. 3(i)). これは後述するように, 浸窒層の表面側に化合物層が生成し, その内側にオーステナイト層(室温では一部マルテンサイト)が生成するためである. 一方, 72 ks 処理材(Fig. 3(j))では, 浸窒層内部の境界は不明瞭になり, 表面付近に黒点として見られる多数のポイドが生成している. また 10%処理材と比べ, アンモニア割合が 20%に増加することで 7.2 ks 処理材では浸窒層は厚くなる(Fig. 3(e), (i))のに対して, 72 ks 処理後の浸窒層の厚さは逆に減少している(Fig. 3(f), (j)).

この試料の浸窒処理中の組織変化をより詳細に調べるために, EBSD 測定および SEM 観察を行った. Fig. 4に 7.2 ks および 72 ks 処理材における浸窒層の相マップと SEM 写真を示す. 相マップでは, fcc 構造(残留 γ , $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$), hcp 構造($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$), bcc 構造(フェライト, マルテンサイト)として同定された領域をそれぞれ緑色, 黄色, 赤色で表してある. 一方, 組織が微細かつ高密度の転位を含むマルテンサイトや粒界近傍では EBSD 像が不明瞭となり信頼性のある相同定ができない. このような組織に対応すると考えられる EBSD 解析における信頼性指数(CI 値)が 0.2 以下の領域は黒色で表してある. Fig. 4(a)に示すように 7.2 ks 処理材では, 浸窒層内の構造は表面から順に少量の fcc 相と $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の混合組織, fcc 相, マルテンサイト, フェライトとなっている. EBSD 測定では, 格子定数の違いを検出できないため, 同じ fcc 構造である $\text{Fe}_4\text{N}(\gamma')$ と残留オーステナイトの区別はできないが, XRD 測定結果(Fig. 2)および Fig. 3(l)で示す高い窒素濃度と合わせて考えると, 表面側の fcc 相は γ' , 内側の fcc 相は残留オーステナイトと考えられる. 従って, 20%のアンモニア分圧において 7.2 ks の浸窒処理を行うと, 処理中に $\gamma'+\epsilon$ 化合物層が表面に, その内側にはオーステナイトが生成し, 焼入れにより窒素濃度の低い

Fig. 3 Optical micrographs of the specimens nitrided at 973 K at a f_{NH_3} of 5% for (a) 7.2 ks and (b) 72 ks, (c) hardness–depth profiles and (d) N content–depth profiles of the specimens nitrided for various periods under this condition. (e)~(h) and (i)~(l) show the results for the nitriding at f_{NH_3} of 10% and 20%, respectively.

試料内部側のオーステナイトがマルテンサイト変態していることが分かる。また試料表面付近の SEM 組織を見ると、 ϵ - Fe_{2-3}N の粒界に沿って比較的大きなボイド (2 重矢印) が生成し、さらに表面付近では ϵ 粒内にも細かなボイド (単矢印) が生成していることが分かる。一方、Fig. 4(b) に示すように 72 ks 処理材では、XRD 測定 (Fig. 2) 結果と合致して試料表面付近にわずかに ϵ - Fe_{2-3}N が検出され、その内部の組織は順に、黒くほとんど相同定されていない領域、マルテンサイト、フェライトとなっている。SEM 写真 (Fig. 4(b)) を見ると、試料表面近傍では非常に多くのボイドが生成していることが分かる。相マップにおいて黒色である表面部近傍の構成相は不明であるが、EBSD 測定が困難なことを考える

と、ボイド生成によって分断された微細オーステナイト粒から非常に微細なマルテンサイト組織が生成しているのではないかと推察される。

以上の組織観察結果を基にアンモニア分圧 20% での 7.2 ks 処理材の硬度分布 (Fig. 3(k)) を見ると、化合物層の硬度は表面付近で 460HV 程度であり、より内部では 580HV 程度に増加している。オーステナイトが残留している領域では硬度は 300HV 程度にまで減少し、さらに内側ではマルテンサイト組織となっているため再び硬度が 730HV 程度まで増加し、マルテンサイト/フェライトの境界部分で急激に減少するという複雑な挙動を示す。一方、このような複雑なプロファイル形状は、36 ks, 72 ks 処理材では見られず、表面付

Fig. 4 Phase maps and SEM images of the specimen nitrided at 973 K at f_{NH_3} of 20% for (a) 7.2 ks and (b) 72 ks.

Fig. 5 Effect of subzero cooling treatment on hardness-depth profiles of the specimen nitrided at 973 K for 72 ks at f_{NH_3} of (a) 10% and (b) 20%.

近で急激に硬度が減少し、内部ほど硬度が上昇して 800HV に達する。この表面の軟化領域は光顕組織でボイドが生成している領域に対応している。Fig. 3(1)の窒素濃度分布を見ると、7.2 ks 処理材では ϵ -Fe₂₋₃N 領域で窒素濃度は 4.7~4.1 mass% であり、残留オーステナイト中で 2.2 mass% と急激に減少し、マルテンサイト/フェライト界面付近まで単調に減少するが、いずれも平衡状態から予想される窒素濃度とよく一致している。一方、72 ks 処理材では表面付近(深さ 25 μm)の窒素濃度は 1.7 mass% であり、7.2 ks 処理材に比べ表面付近の窒素濃度が大幅に低下していることが分かる。これは、後述するように、ボイド生成によって試料中の固溶窒素が窒素ガスとして放出された結果、表面近傍での窒素濃度が減少したものと考えられる。

Fig. 5 にアンモニア分圧 10% (a) および 20% (b) で 72 ks

処理した浸室焼入れ試料のサブゼロ処理 (77 K, 0.3 ks) 前後の硬度分布を示す。これを見ると、10% 処理材 (Fig. 5(a)) ではサブゼロ処理を施すことにより表面付近で硬度が 200HV 上昇する一方で、より内部の領域における硬度上昇は小さい。一方、20% 処理材 (Fig. 5(b)) ではサブゼロ処理を施してもほとんど硬度は変化しない。従って、両条件における表面軟化の原因としては、10% 処理材では残留オーステナイトが、20% 処理材ではボイド生成がより強く影響しているものと考えられる。

4. 考 察

4.1 ボイドの生成機構

本実験では高アンモニア分圧での処理材において、 ϵ -

Fe_{2-3}N 中およびオーステナイト中でのボイド生成が認められた。ε- Fe_{2-3}N 領域では粒界に加えて、粒内からも微細なボイドが生成するのに対して、オーステナイト領域でのボイド生成は、表面に近い高窒素領域でのオーステナイト粒界のみに限られ、窒素濃度の低いオーステナイト領域ではボイド生成は見られない。

ボイド生成条件をより詳細に調べるため、異なる浸窒温度におけるボイド生成状況を調査した。Fig. 6 に 1123 K および 1273 K において 10% のアンモニア分圧で 7.2 ks の浸窒処理後焼入れた純鉄の試料表面付近の光顕組織と窒素濃度分布を示す。1123 K 処理材 (Fig. 6(a)) と 1273 K 処理材 (Fig. 6(b)) いずれの試料においても旧オーステナイト粒界に沿ってボイドの生成が見られる。Fig. 6(c) に示す窒素濃度分布より 1123 K 処理材ではおよそ 0.8 mass%N, 1273 K 処理材ではおよそ 0.4 mass%N より高窒素のオーステナイト領域でボイドが生成していることが分かる。

このようなボイドは浸炭窒化処理³⁾や高窒素オーステナイ

ト鋼の溶製時⁸⁾、高 Cr 鋼の窒化⁹⁾において生成することが報告されており、試料内部で窒素ガスが凝集・成長した結果生成する空隙であると考えられる⁹⁾。

そこで、固溶窒素が窒素ガスとして生成する過程について熱力学的な観点から考察する。Fig. 7(a) に Fe-N 2 元系における各相の自由エネルギー曲線と窒素ガス生成の駆動力の関係を模式的に示す。この図に示すように 973 K では、窒素濃度増加に伴い $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma + \epsilon \rightarrow \epsilon$ と安定相が変化する。ある窒素濃度での自由エネルギー曲線の接線がグラフの右片と交差する点が、その窒素濃度における窒素ポテンシャルに相当する。Fig. 7(a) よりそれぞれの相中での窒素のポテンシャルは、窒素濃度が増加するにつれ増加し、平衡する相が $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ と変化していくにつれて大きくなることが分かる。また、二相域では窒素濃度が増加しても、窒素ポテンシャルは変化しない。鉄中の固溶窒素が窒素ガスとして生成する駆動力は、各相と窒素ガス中の窒素ポテンシャルの差

Fig. 6 Optical micrographs of the specimens nitrided at (a) 1123 K and (b) 1273 K for 7.2 ks. (c) N content–depth profiles of the specimens nitrided at 1123 and 1273 K for 7.2 ks. Both of the specimens were nitrided at f_{NH_3} of 10%.

Fig. 7 (a) Variation of Gibbs free energy of the phases with N content and driving force for N_2 gas formation in Fe-N system, (b) temperature dependence of the driving force for N_2 gas formation calculated by using ThermoCalc, (c) variations of the lowest N content for the void formation with nitriding temperature and the corresponding driving force for N_2 formation.

$\Delta G^{[N]} \text{ in Fe-N}_2$ として次式で表される.

$$\Delta G^{[N]} \text{ in Fe-N}_2 = \mu_{\text{N}_2}^{[N]} - \mu_{\text{N}}^{[N]} \text{ in } \alpha \text{ or } \gamma \text{ or } \varepsilon \quad (2)$$

μ_{N_2} は窒素ガスの化学ポテンシャルであるため圧力依存性があるが, ここでは 1 気圧を仮定して ThermoCalc により計算した. つまり $\Delta G^{[N]} \text{ in Fe-N}_2$ は固溶窒素と大気圧の窒素ガスの化学ポテンシャル差であり, 固溶窒素が鋼中で凝集して窒素ガスとなってポイドを形成し, そのポイドが連結して表面から放出される反応全体の駆動力に相当する.

Fig. 7(b) に各温度における窒素ガス生成駆動力の窒素濃度依存性を示す. 反応が進行する時の駆動力は本来負の値であるが, ここでは混乱を避けるため $-\Delta G^{[N]} \text{ in Fe-N}_2$ としている. 破線, 点線および一点鎖線はそれぞれ ε , γ および α に対応し, 実線は二相領域を表す. いずれの温度においても窒素濃度が非常に低い時には窒素ガス生成の駆動力は発生しないが, 濃度増加とともに駆動力は増加する. 973 K および 1123 K の曲線を見ると 0.01% の固溶窒素の存在によっても, 熱力学的にはフェライトから窒素ガスが生成する駆動力が存在する. 窒素ガス生成の駆動力は, 窒素濃度の増加とともに大きくなり, オーステナイトと $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の全窒素濃度域で窒素ガス生成の駆動力が存在する. 一方, 1273 K では純鉄において窒素を多量に固溶できるオーステナイトが安定であり, 約 0.03% N までは窒素ガス生成の駆動力が生じない. また, オーステナイトあるいは $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ において同一窒素濃度であれば, 温度が上昇するほど窒素ガス生成駆動力は大きくなる.

本実験では生成した $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ はすべてポイド生成を伴っていたため, $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 中の窒素ポテンシャルは窒素ガスが生成するのに十分であったと考えられる. 一方, オーステナイトに関してはポイドが見られたのは表面側の粒界のみである. これはポイドを生成するためには, ポイド/オーステナイト間の表面エネルギーやオーステナイトを押し開けるのに必要なひずみエネルギーがポイド生成の障壁として存在していることを示唆している. さらに, 粒界に優先的にポイドが生成することから, これらの因子に加えて第二相の粒界析出と同じようにポイド生成によってオーステナイト粒界面積が減少することが, ポイド生成を促進していると考えられる. 次に各温度において, ポイドが生成したオーステナイト領域の下限の窒素濃度を求め, その点での窒素ガス生成駆動力を見積もった (Fig. 7(c)). 高温ほど低窒素のオーステナイトでもポイドが生成しており, ポイド生成に必要な駆動力は温度が上昇するほど直線的に減少する. これは, 高温ほどオーステナイト強度が低下するとともに, 拡散が速くなるためポイドが生成する際の体積変化が置換型元素の体拡散, つまり空孔拡散によっても一部緩和されるためであると考えられる.

4.2 浸窒層の成長速度

次に, 973 K での浸窒処理において試料表面に生成するオーステナイトの成長速度について考察する. 一般的に浸炭や窒化といった表面からの溶質拡散に律速される層の成長速度は, 層の厚さの 2 乗が保持時間に比例する放物線則に従うことが多く, 浸窒中のオーステナイト成長についても放物

線則に従って成長することがこれまでに報告されている⁴⁾.

Fig. 8 に 973 K で種々のアンモニア分圧で浸窒した試料の浸窒層厚さの 2 乗を保持時間に対して表す. 5% 処理材および 10% 処理材での浸窒層厚さの 2 乗は, 保持時間に対してほぼ比例関係にあることから, この条件では放物線則に従って浸窒層が成長していることが分かる. また, アンモニア分圧が 5% から 10% に増加することで, 成長速度は増加する. 一方, 20% のアンモニア分圧で処理すると, 短時間では 10% 処理材よりも厚い浸窒層が生成しているものの, 36 ks 以降は浸窒層の成長が鈍化して放物線則からのずれが大きくなり, 先に述べたように, 長時間処理では浸窒層厚さが 10% 処理材よりも薄くなる. この成長鈍化は, 浸窒層表面でポイドが観察され始める時間とほぼ一致しているため, ポイド生成が成長速度に影響しているものと考えられる. つまり, 高いアンモニア分圧における短時間の処理ではオーステナイトが厚く成長するが, 長時間の処理では $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ およびオーステナイト中でポイドが生成して窒素がポイドを通過して表面から抜け, 表面窒素濃度が低下してしまうため, 成長が鈍化したものと思われる.

以下では, ポイドが生成しない 5% および 10% のアンモニア分圧で処理した試料でのオーステナイトの成長速度について考察を加える. Wagner の理論¹⁰⁾ に基づくと, 窒素の拡散に律速されるオーステナイトの成長速度は以下の式で表される.

$$L^2 = kt = 4K^2 \cdot D_N^0 \cdot t \quad (3)$$

ここで L は浸窒層の厚さ, k は成長速度定数, D_N^0 はオーステナイト中の窒素の拡散係数, t は浸窒時間を表している. また K は定数であり, ①フェライト中での窒素の拡散を考慮しない場合 (K_1) および ②フェライト中における窒素の拡散を考慮する場合 (K_2) のそれぞれについて次式より求めることができる¹⁰⁾.

$$\frac{C_s - C_{\gamma/\alpha}}{C_{\gamma/\alpha}} = K_1 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \exp(K_1^2) \cdot \text{erf}(K_1) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} C_{\gamma/\alpha} - C_{\alpha/\gamma} = & \frac{C_s - C_{\gamma/\alpha}}{K_2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \text{erf}(K_2)} \cdot \exp(-K_2^2) \\ & - \frac{C_{\alpha/\gamma} \cdot \exp(-\phi K_2^2)}{K_2 \cdot \sqrt{\pi} \phi \cdot [1 - \text{erf}(K_2 \cdot \sqrt{\phi})]} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで C_s は表面窒素濃度, $C_{\gamma/\alpha}$ はフェライトと平衡する

Fig. 8 Variation in the squared thickness of the nitrided zone at 973 K as a function of holding time at various f_{NH_3} .

Table 3 Comparison of parabolic growth rate constant for nitrated zone between experiments and model calculation at various f_{NH_3} .

f_{NH_3}	Parabolic growth rate constant, $k/\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$		
	Experiment	Model with diffusion in α	Model without diffusion in α
	5%	0.22	0.02
10%		0.82	0.05
			0.07
			0.13

オーステナイトの窒素濃度, $C_{\alpha/\gamma}$ はオーステナイトと平衡するフェライトの窒素濃度, ϕ は $D_N^{\alpha}/D_N^{\gamma}$ である.

Fig. 8 の傾きから求められる成長速度および, Wagner 理論から予測される成長速度を Table 3 に示す. ここで, K_1 および K_2 の算出には, α, γ 中の窒素の拡散係数

$$D_N^{\alpha} = 7.8 \times 10^{-7} \exp(-9517.7/T) [\text{m}^2/\text{s}]^{11)}$$

$$D_N^{\gamma} = 0.91 \times 10^{-4} \exp(-20274/T) [\text{m}^2/\text{s}]^{12)}$$

から計算した $D_N^{\alpha} = 4.40 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_N^{\gamma} = 8.12 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ を用い, C_s および $C_{\gamma/\alpha}$ は測定値より, $C_{\alpha/\gamma}$ は ThermoCalc により求めた. 理論計算の結果を見ると, フェライト中の窒素の拡散係数はオーステナイト中でのものよりも 500 倍程度大きいため, フェライト中の窒素拡散を考慮した場合の成長速度は考慮しないものよりも小さくなる. しかしながら, 実験により得られたオーステナイトの成長速度はフェライト中の窒素拡散の考慮の有無にかかわらず, Wagner 理論の成長速度よりも数倍程度早いことが分かる. 理論から予想される速度よりも早いオーステナイト層の成長は, Grozier ら⁴⁾の研究においても同様に観察されている. このモデル計算と実測値の差は, Grozier ら⁴⁾も指摘しているように計算に用いたオーステナイト中の窒素の拡散係数に起因するものと考えられる. 同じ侵入型元素である炭素のオーステナイト中での拡散係数は, 炭素濃度に依存することが知られ, 0.2 mass% から 0.7 mass% に炭素濃度が増加すると拡散係数は約 1.7 倍と大きく増加することが報告されている¹³⁾. 一方, 本研究で用いた窒素の拡散係数は, 0.03 mass%N 以下の組成において測定されたものであるため, 浸窒処理によって生成した高窒素オーステナイト中の窒素の拡散係数よりも数倍程度小さかったものと考えられる. 従って, オーステナイト層の成長速度を定量的に議論するためには, 窒素濃度に依存した窒素拡散係数が必要となるが, 炭素と比べて窒素拡散の関する研究は少数で正確なデータは見当たらず, 今後の課題と考えられる.

4.3 浸窒層の硬度

Fig. 9 に本実験で得られた浸窒層の硬度を窒素濃度に対して整理して示す. 973 K での処理においては Fig. 3 に示したように, オーステナイト中の窒素濃度の下限が 1.2 mass% であるので, より高温で処理した浸窒焼入れ材のデータも合わせて示している. 約 1 mass%N までは窒素濃度が増加するにつれて, 硬度は単調に増加する傾向が認められる. 硬度は 1.0 mass%N で最高値に達し, さらに高窒素側では残留オーステナイトの影響により硬度は減少する.

Fig. 9 Comparison of martensite hardness between Fe-C and Fe-N systems.

2.1~2.5 mass%N ではほぼ全面がオーステナイトとなっていることから, 窒素の固溶量が 2.1 mass%程度で M_s 点が室温付近に存在すると考えられる. また, 灰色で示すサブゼロ処理後の硬度を見ると, サブゼロ処理による硬度上昇は 1.5 mass%N 程度まではほとんどなく, 1.7 mass%N 以上で少し見られる.

本実験で得られた浸窒層の硬度は, 実線で示す Fe-C 系のマルテンサイト¹⁴⁾に比べていずれの濃度範囲でも低い. またサブゼロ処理により硬化が見られる窒素濃度は, 炭素マルテンサイトに比べ 1.5 mass%とより高濃度側であり, その硬度上昇量も小さい.

このような違いは, 窒素と炭素の固溶強化量の違いや, それぞれのマルテンサイトにおける転位密度や組織サイズの違いに加えて, 高窒素オーステナイトが高炭素オーステナイトよりも安定であり, 同じ濃度であっても Fe-N 系では残留オーステナイト量が多いことにも起因していると考えられる.

5. 結 言

本研究では純鉄を H_2/NH_3 混合雰囲気中で 973~1273 K の幅広い温度で浸窒処理した後に焼入れて得られる浸窒組織に及ぼす処理温度および時間, アンモニア分圧の影響を調べ, 以下の結果を得た.

(1) 973 K での浸窒処理においては, 5%のアンモニア分圧で処理した試料では表面にオーステナイトが, 10%および 20%処理材では $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ とオーステナイトの二相が生成し, 焼入れることで高窒素マルテンサイトが形成された. 窒素濃度が約 1.5 mass%以上では多量のオーステナイトが残留する. さらに, 10%および 20%処理材では, オーステナイト粒界や ϵ 相中にボイドが生成する.

(2) 浸窒処理によって生成する表面硬化層は, アンモニア分圧を 5, 10%とした処理材では放物線則に従って成長し, 高アンモニア分圧ほど早く成長する. 一方, 20%処理材では, 長時間処理において表面付近でボイドが多数生成して窒素濃度が減少するため, 成長が鈍化して浸窒層厚さは 10%

処理材よりも薄くなる。

(3) 浸窒層中の硬度は、アンモニア分圧 5% 処理材ではほぼ一定であるのに対して、10% および 20% 処理材では、残留オーステナイトおよびボイドの生成とそれに伴う固溶窒素濃度の減少により表面で低下する。

(4) 窒素濃度の増加とともに浸窒層の硬度は上昇し約 1.0 mass% で最高硬度(約 800HV)となり、より高い窒素濃度では残留オーステナイトの影響により硬度は減少する。同じ濃度の炭素マルテンサイトの硬度と比べると浸窒層の硬度は低く、サブゼロ処理による硬度上昇も小さい。

文 献

- 1) K. Inaba, O. Fujita and M. Okumiya: Collected Abstracts of the 62nd Autumn Meeting of the Japan Society for Heat Treatment, (2006) p. 19.
- 2) J. Takeuchi, T. Iguchi and T. Ishihara: *Netsu Shori* **21** (1981) 26.
- 3) M. Okumiya, Y. Tsunekawa, I. Niimi, A. Muroga and K. Maruyama: *J. Japan Inst. Metals* **54** (1990) 208.
- 4) J. D. Grozier, H. W. Paxton and W. W. Mullins: *Trans. Metall. Soc. AIME* **233** (1965) 130.
- 5) J. E. Pavlick, W. W. Mullins and H. W. Paxton: *Trans. Metall. Soc. AIME* **236** (1966) 875.
- 6) J. B. Nelson and D. P. Riley: *Proc. Phys. Soc. London* **57** (1945) 160.
- 7) T. Bell and W. S. Owen: *J. Iron Steel Inst.* **205** (1967) 428.
- 8) Y. Katada and S. Takaki: Collected Abstracts of the 190th Nishiyama Memorial Lecture, (2006) p. 29.
- 9) R. E. Schacherl, P. C. Graat and E. J. Mittemeijer: *Z. Metalk.* **93** (2002) 5.
- 10) C. Wagner: *Diffusion*, ed. by W. Jost, (Academic Press, New York, 1952) p. 69.
- 11) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: *Trans. AIME* **230** (1964) 1604.
- 12) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: *Trans. AIME* **230** (1964) 407.
- 13) M. A. Krishtal: *Diffusion Processes in Iron Alloys*, (Keter Press, Jerusalem, 1963) p. 104.
- 14) G. Krauss: *Steels Processing, Structure, and Performance*, (ASM International, Materials Park, OH, 2005) p. 299.