AIH-FPP/ガス窒化複合表面処理による S45C 鋼表面の高硬さ化

福岡隆弘^{1,*} 菊池将一² 小茂鳥 潤³
深沢剣吾⁴ 三阪佳孝⁴ 川寄一博⁴

¹慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻

²立命館大学理工学部機械工学科

³慶應義塾大学理工学部機械工学科

⁴高周波熱錬株式会社技術本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 7 (2012), pp. 422-428
© 2012 The Japan Institute of Metals

Increasing Surface Hardness of S45C Steel by AIH-FPP/Gaseous Nitriding Treatment

Takahiro Fukuoka^{1,*}, Shoichi Kikuchi², Jun Komotori³,
Kengo Fukazawa⁴, Yoshitaka Misaka⁴ and Kazuhiro Kawasaki⁴

¹School of Integrated Design Engineering, Graduate School of Science and Technology, Keio University, Yokohama 223-8522

²Department of Mechanical Engineering, College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577

³Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama 223-8522

⁴Technical Headquarters, Neturen Co., Ltd., Hiratsuka 254-0013

In this study, in order to increase surface hardness of S45C steel, hybrid surface modification treatment which is a combination of atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening (AIH-FPP) and gaseous nitriding, were developed. Surface microstructures of gaseous nitrided specimens pre-treated with AIH-FPP were characterized by a scanning electron microscope (SEM), an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), X-ray diffraction analysis (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In the case of the AIH-FPP treated specimens with a Cr transferred layer, the nitrided layer was not formed. This was because diffusion of nitrogen into the surface of the specimens was disturbed by chromium oxide in the transferred layer. On the other hand, the nitrided layer was formed at the surface of the specimen with Cr diffused layer induced by pre-AIH-FPP, and this nitrided layer showed higher hardness than that of the specimen without AIH-FPP. However, the surface hardness decreased near the surface. In order to suppress decreasing of the surface hardness, the specimens with different Cr concentrations were prepared. It was clarified that the surface hardness was affected by Cr concentration in the Cr diffused layer; the lower the Cr concentration, the higher the surface hardness. It was assumed that the pore formation during nitriding process was inhibited by decreasing Cr concentration. These results suggest that surface hardness of S45C steel remarkably increases by hybrid surface treatments of AIH-FPP and gaseous nitriding.

(Received February 15, 2012; Accepted March 19, 2012; Published July 1, 2012)

Keywords: surface modification, atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening (AIH-FPP), nitriding, surface hardness, carbon steel

1. 緒 論

表面処理の一種である窒化は、機械部品の疲労特性や摩耗特性の改善を目的として広く用いられている。とくに Al, Cr, V などの合金元素を添加したいわゆる窒化鋼の場合、窒化処理により高硬さの窒化物が被処理面に形成され、それにより耐摩耗性が向上することが知られている。また近年では、通常の構造用鋼に対しても、クロマイジングやめっきにより表面に Cr を付与した後に窒化を施すことで、高硬さの窒化層を創製できることが報告¹⁻⁷⁾されており、材料の高性

能化を図るための新たな複合表面処理プロセスとして注目されている。

著者らは最近、雰囲気制御下で高周波誘導加熱により被処理材を高温に保持した状態で微粒子ピーニングを施すことが可能な『雰囲気制御高周波誘導加熱微粒子ピーニング (Atmospheric-Controlled Induction-Heating Fine Particle Peening: AIH-FPP) システム』を構築⁸⁾し、材料表面に合金元素を付与する新しい表面改質プロセスの提案を目的とした研究を行っている。これまでに、AIH-FPP 処理システムを用いて 900℃ に加熱した S45C 鋼に Cr 粒子を投射した場合には、投射粒子同士の衝突もしくは基材への衝突により破碎して微細化した投射粒子の被処理面への移着に加え、移着物が加熱されることに起因してその成分が基材内部へ拡散する

* 慶應義塾大学大学院生 (Graduate Student, Keio University)

こと⁹⁾を明らかにしている．また，粒子投射時間，投射後の加熱保持時間あるいは投射圧力などの処理条件を変化させることにより移着・拡散挙動が変化し，被処理面に特徴の異なる複数の表面改質層が形成されることを報告¹⁰⁾している．

本研究は，この AIH-FPP を窒化の前処理として用いる新しいハイブリッド表面改質プロセスを提案することを目的として実施する．具体的には，Cr 粒子を用いた AIH-FPP を行った後に窒化を施し，その表面に高硬さの Cr 窒化物を含む改質層を形成させようとするものである．その際，窒化層形成メカニズムについても微視組織学的観点から検討・考察を加える．

2. 実験方法

2.1 AIH-FPP 処理システム

Fig. 1 に，著者らが構築⁸⁾した AIH-FPP 処理システムの構成を示す．このシステムは，密閉されたチャンバー内に，粒子噴射ノズルと高周波誘導加熱コイルが具備されており，雰囲気ガスを置換した状態で被処理材を加熱しながら微粒子ピーニング処理することができる．チャンバー内の雰囲気気は，粒子噴射ノズルを通じてガスを供給することにより置換する．IH 装置は，加熱コイルに加えて高周波電源と出力制御装置から構成されている．被処理材の温度は，高周波電源の出力調整と on/off の制御により，所定の値に制御することができる．

2.2 試験片の作製

被処理材には，Table 1 に示す化学成分を有する市販の機械構造用炭素鋼(S45C)を用いた．同材を $\phi 15$ mm，厚さ 4 mm の円盤型試験片に機械加工した後，一方の端面を # 320 ~ # 1200 のエメリ紙により研磨した．

この試験片を IH コイルの内側に設置した後，粒子噴射ノ

ズル(内径 6 mm)から Ar ガスを供給し，チャンバー内の雰囲気置換を行った．設置した酸素濃度計(測定公差 $\pm 0.3\%$)の数値が 0.0% となったことを確認した後，Fig. 2 に示す熱サイクルで AIH-FPP を施した．その際，投射粒子には Cr 粒子(粒径 30~50 μm ，純度 98%，福田金属箔粉工業株式会社)を用いた．また AIH-FPP 処理は従来の研究¹⁰⁾を参考にし，(i)Cr 移着層のみ(T シリーズ)，(ii)Cr 移着層と拡散層の両者(TD シリーズ)および (iii)Cr 拡散層のみ(D シリーズ)が形成される条件で行った(Table 2)．なお，シリーズ名の T, D は，それぞれ移着層(Transferred layer)，拡散層(Diffused layer)が被処理面に存在することを表している．

このようにして準備した試験片に対して，Fig. 3 に示す条件のもとでガス窒化を施した．具体的には，まず窒化炉内を真空引きした後，流量 200 L/h で NH_3 ガスを添加しながら 550℃ まで昇温させた．その後，流量 150 L/h で N_2 ガスを添加し， N_2 ガスと NH_3 ガス混合雰囲気下で 6 時間保持した後， N_2 ガスを 400 L/h で添加した状態で炉冷した．なお，

Fig. 2 Thermal condition of AIH-FPP treatment.

Table 2 AIH-FPP conditions.

Series	Peening pressure, p/MPa	Particle supply rate, $\dot{m}/\text{g s}^{-1}$	Peening time, t/s	Heating time, t/s
T	0.3	0.2	30	0
TD	0.5	0.5	90	0
D	0.5	0.2	30	60

Fig. 1 Schematic illustration of atmospheric-controlled IH-FPP treatment system.⁸⁾

Table 1 Chemical composition of S45C steel, c (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Fe
0.45	0.20	0.71	0.018	0.026	0.04	0.13	0.01	0.09	0.002	0.002	Bal.

Fig. 3 Condition of Gaseous nitriding.

ガス窒化を施した試験片は、前処理による試験片表面の状況により、T+N, TD+N および D+N シリーズと呼ぶ。また、比較のために、鏡面研磨した後に窒化のみを施した試験片(Nシリーズ)も準備した。

2.3 表面改質層の評価

作製した試験片に対しては、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM), エネルギー分散型 X 線分光装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX), X 線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscope: XPS), 光学顕微鏡および微小硬さ計を用いた分析を行い, AIH-FPP/ガス窒化複合表面処理による表面改質効果について検討を加えた。また、被処理面の結晶構造分析には、X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)装置を用い、X 線入射角度 10° , X 線源 $\text{CuK}\alpha$ (波長 0.154 nm), 電圧 40 kV, 電流 40 mA, $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$ の条件で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 AIH-FPP により形成された表面改質層の特性

本研究ではまず、従来の結果¹⁰⁾と同様に、T シリーズには Cr 移着層のみが、TD シリーズには Cr 移着層と拡散層の両者が、また、D シリーズには Cr 拡散層のみが被処理面に形成されているかを確認した。

Fig. 4 に、被処理材の縦断面の SEM 観察および EDX に

よる元素分析を行った結果を、また Fig. 5 に、表面を XRD により分析した結果を示す。まず Fig. 4(a)の T シリーズでは、表面近傍で Cr のみが検出される領域が存在することがわかる。これは、Cr 移着層のみが形成されたことを示すものであり、XRD の分析結果(Fig. 5(a))を考慮すると、移着した Cr は単体もしくは酸化物として存在していると結論づけられる。なお、酸化物は、チャンバー内の微量な酸素の存在により、形成されたものと考えられる。また、Fig. 4(b)の TD シリーズでは、Cr 移着層の直下で Fe と Cr が混在していることがわかる。これは、Cr 移着層の直下に Cr 拡散層が形成されたことを示している。これらに対して D シリーズでは、最表面まで Fe と Cr が混在した Cr 拡散層のみが形成されていることがわかる(Fig. 4(c))。これは、XRD の分析結果(Fig. 5(c))で移着物に起因する回折ピークが検出されない事実と対応している。

以上の分析結果は、狙いどおり、T シリーズには Cr 移着層のみ、TD シリーズには Cr 移着層と拡散層の両者、および D シリーズには Cr 拡散層のみが形成されていることを示すものである。

3.2 窒化層形成挙動に及ぼす AIH-FPP の影響

Fig. 6 に、窒化を施した試験片(T+N, TD+N, D+N シリーズ)の縦断面においてビッカース硬さ分布を測定した結果を示す。なお、同図には比較のために窒化のみを施した試験片(Nシリーズ)の結果も示している。同図より、N シ

Fig. 4 SEM image and EDX mapping observed at longitudinal sections of before nitriding series.

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of before nitriding series.

Fig. 6 Distributions of Vickers hardness of after nitriding series.

リーズの硬さと比較して、T+N および TD+N シリーズは低硬さであること、一方 D+N シリーズは深さ 15 μm で 1300 HV 程度の高い硬さを示しており、大幅に硬さが上昇していることがわかる。このことは、一段目の AIH-FPP により形成された表面改質層の状態に依存して、窒化処理後の硬さの分布形態が変化することを示すものである。

この点について検討を加えるためにまず、窒化前後の各試験片の断面組織を観察した。Fig. 7 に、その結果を示す(図中の破線は試験片の最表面を表す)。なお、これらの写真は試験片の縦断面を研磨した後、3% ナイタルを用いて現出させた組織を光学顕微鏡により観察したものである。

窒化前のシリーズと比較すると、TD+N シリーズでは大きな組織変化は認められない。これに対して、T+N シリーズでは移着層の一部が黒色に変化していること、および D+N シリーズでは拡散層がすべて黒色に変化していることがわかる。このように断面組織に色の変化が生じたことから、窒化により Cr の窒化物や Fe もしくは Cr の酸化物、炭化物などの化合物が形成されたことが考えられる。なお、す

Fig. 7 Optical micrographs at longitudinal sections etched with 3% nital.

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of after nitriding series.

べてのシリーズで脱炭が認められるが、これはチャンバー内の微量な酸素の存在により生じたものと考えられる。そのため、AIH-FPP を施したシリーズの基材内部の硬さは未処理材よりも低い値を示したものと考えられる (Fig. 6)。

そこで次に、XRD による分析を行い、表面の化合物同定を行った。Fig. 8 に、その結果を示す。表面に Cr 粒子の移着層を有する T+N シリーズでは Cr 酸化物 (Cr_2O_3 (●)), Cr 炭化物 (Cr_{23}C_6 (▼)) および Fe と Cr の複酸化物 (FeCr_2O_4 (●)) の回折ピークが、TD+N シリーズでは Cr 酸化物 (Cr_2O_3 (▼)) の回折ピークが主として検出されており、両シリーズとも窒化物の回折ピークは検出されていないことがわかる。これは、一段目の AIH-FPP により移着した Cr の酸化物が二段目の窒化工程での窒素の拡散を阻害したためと考えられる。そのため、T+N および TD+N シリーズは N シリーズと比較して低い硬さを示したものと考えられる。

それに対して表面に Cr 拡散層のみを有する試験片に対して窒化を施した D+N シリーズでは、Fe 酸化物(Fe_3O_4 (●)), FeCr_2O_4 (●))に加え、Fe 窒化物(Fe_3N (◆))の回折ピークが検出されている。これは、表面に窒化層が形成されたことを示すものであるが、Fe 窒化物のみでは 1300 HV 程度の硬さを有する窒化層は得られないことが知られている。したがっ

Fig. 9 XPS results for analysis of N 1s (D+N series).

て、D+N シリーズの窒化層には、XRD では検出されにくい Cr 窒化物も形成されているものと推測される。

この点を確認するため、XPS を用いて結合エネルギーの分析を行った。その際、試験片表面からエッチングを施し、深さ方向に分析を行った。Fig. 9 に、分析結果の代表例を示す。同図より、表面近傍において Cr 窒化物(CrN , Cr_2N)が形成されていることがわかる。このような Cr 窒化物を含む窒化層が形成されたため、D+N シリーズの窒化層は高硬さとなったものと考えられる。

3.3 窒化層硬さに及ぼす Cr 濃度の影響

前節のビッカース硬さ分布の測定結果(Fig. 6)から、前処理で Cr 拡散層のみを形成させた D+N シリーズは、未処理材に窒化のみを施した N シリーズと比較して、表面近傍で

Fig. 10 SEM images at the longitudinal section (D+N series).

		SEM image	Cr mapping	Fe mapping
Heating time, t/s	30			
	60			
	90			

Fig. 11 SEM image and EDX mapping observed at longitudinal sections of before nitriding series (Peening pressure: 0.5 MPa, Particle supply rate: 0.2 g/s, Peening time: 30 s).

は大幅に硬さが上昇することが明らかとなった。しかしながら、深さ 15 μm の硬さ (1300 HV) と比較して、表面近傍では明らかに硬さが低下している。この要因を検討するため、D+N シリーズの試験片縦断面の表面近傍を SEM により詳細に観察した。その結果 (Fig. 10), 表面近傍では多数の空隙が形成され、それに起因して微小なき裂も発生していることが明らかとなった。このような空隙は、窒化工程で被処理材に拡散した N が N_2 に再結合して形成¹¹⁾されるものと考えられており、これが表面近傍での硬さ低下に寄与¹²⁾したものと考えられる。

Diaz ら¹³⁾は、鋼中の Cr の濃度が高いほど、窒素の溶解量が増加することを、また Hosmani ら¹¹⁾は、窒化の際に鋼中への窒素溶解量が多いほど、空隙が形成されやすくなることを報告している。したがって、鋼中の Cr 濃度が高いほど、空隙が形成されやすくなるものと考えられる。

そこで本研究では、D シリーズ (加熱保持時間 60 s) と比較して Cr 拡散層の Cr 濃度を増加および減少させた試験片に対して窒化を施し、その影響を検討することとした。そこでまず、粒子投射後の加熱保持時間を 30 s および 90 s とした試験片を準備し、形成された表面改質層の分析を行った。

Fig. 11 に、種々の加熱保持時間で AIH-FPP のみを施した試験片の縦断面の SEM 観察および EDX による元素分析結果を示す。同図より、すべての試験片で Cr 移着層は存在せず、表面まで Cr と Fe が混在した Cr 拡散層が形成されていることがわかる。また、加熱保持時間が長いほどその厚さが増加していることがわかる。また、各試験片の表面の Cr 濃度を測定した結果 (Fig. 12), 加熱保持時間が長いほど、Cr 濃度が低下していることがわかり、目的とした表面改質層が形成されていることが明らかとなった。これは、被処理面に拡散した Cr が、粒子投射後の加熱保持により内部へと拡散したためと考えられる。なお、以下加熱保持時間を 30 s として処理した試験片を DH シリーズ、90 s として処理した試験片を DL シリーズと呼ぶ。

これらの試験片 (DH, DL シリーズ) に対してガス窒化を施し (DH+N, DL+N シリーズ) その表面近傍を SEM により観察した結果を Fig. 13 に示す。同図より、表面 Cr 濃度が比較的高い DH+N シリーズの表面には、Fig. 10 に示した D+N シリーズと同様に、窒化により空隙とき裂が多数形成されていることがわかる。それに対して表面 Cr 濃度を低下させた DL+N シリーズでは、表面で空隙の形成は認められるもののき裂は確認できず (Fig. 13(b)), 空隙が形成されていない領域も多く認められた (Fig. 13(c))。

そこで次に、試験片縦断面においてビッカース硬さ分布を測定し、表面近傍における硬さ低下が抑制されたかを確かめた。Fig. 14 に、その結果を示す。同図より、空隙とき裂が存在する DH+N および D+N シリーズでは、表面近傍で硬さが低下しているのに対し、空隙の形成が抑制された DL+N シリーズでは、表面近傍での硬さ低下が抑制され、深さ 40 μm までの領域で 1400 HV 程度の硬さを示していることがわかる。以上の結果は、Cr 拡散層の表面 Cr 濃度を制御することにより、窒化に伴う空隙の形成を抑制し、高硬さの表面を実現できる可能性を示すものである。

Fig. 12 Cr concentration at the surface of before nitriding series (Peening pressure: 0.5 MPa, Particle supply rate: 0.2 g/s, Peening time: 30 s, mean $\pm$ S.D., $n = 10$).

(a) DH+N series

(b) DL+N series

(c) DL+N series

Fig. 13 SEM images at the longitudinal sections of after nitriding series (Peening pressure: 0.5 MPa, Particle supply rate: 0.2 g/s, Peening time: 30 s, Heating time: 30, 90 s).

Fig. 14 Distributions of Vickers hardness of after nitriding series (Peening pressure: 0.5 MPa, Particle supply rate: 0.2 g/s, Peening time: 30 s, Heating time: 30, 60, 90 s).

4. 結 論

本研究では、炭素鋼表面の高硬さ化を目的とした新しい表面改質プロセスとして、AIH-FPP/ガス窒化複合表面処理を提案し、その効果について微視組織変化に着目して検討・考察を加えた。以下に、得られた結論を示す。

(1) 炭素鋼に対して、前処理として AIH-FPP を施し Cr の拡散層を形成させた後にガス窒化を施すと、その表面には Cr 窒化物を含む窒化層が形成され、その結果、1400 HV 程度の高硬さとなる。

(2) 前処理後の表面に、Cr 粒子やその酸化物で構成される移着層が形成されている場合には、ガス窒化では高硬さの Cr 窒化物を形成させることはできない。これは、Cr 酸化物の存在が窒化工程における窒素の拡散を阻害するためである。

(3) 前処理後の表面に、Cr 拡散層のみが形成されている場合には、その Cr 濃度に依存して表面近傍の硬さ分布は変

化する。すなわち、表面 Cr 濃度が高い場合には、表面近傍に空隙や微小なき裂が多数形成され、その結果硬さは低下する。それに対して、表面 Cr 濃度が低くなるような条件で前処理を施した場合、硬さ低下は抑制され厚い硬化層を形成することができる。

以上の結果は、Cr 粒子を用いて適切な条件で AIH-FPP を鋼に施すことにより、その後の窒化工程で形成される改質層が、きわめて高硬さとなることを示唆するものである。

本研究の一部は、大澤科学技術振興財団の補助の下で行われた。記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) D. Y. Chang, S. Y. Lee and S.-G. Kang: Surf. Coat. Technol. **116-119** (1999) 391-397.
- 2) S. Taktak, S. Ulker and I. Gunes: Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 3367-3377.
- 3) V. H. Baggio-Scheid, G. de Vasconcelos, M. A. S. Oliveira and B. C. Ferreira: Surf. Coat. Technol. **163-164** (2003) 313-317.
- 4) H. Cao, C. P. Luo, J. Liu and G. Zou: Surf. Coat. Technol. **201** (2007) 7970-7977.
- 5) A. Basu, J. Dutta Majumdar, S. Ghosh Chowdhury, P. K. Ajikumar, P. Shankar, A. K. Tyagi, B. Raj and I. Manna: Surf. Coat. Technol. **201** (2007) 6985-6992.
- 6) J. Y. Eom, V. S. Rao and H. S. Kwon: J. Mater. Res. **18** (2003) 861-867.
- 7) A. Dasgupta, P. Kuppasami, M. Vijayalakshmi and V. S. Raghunathan: J. Mater. Sci. **42** (2007) 8447-8453.
- 8) T. Ito, S. Kikuchi, Y. Kameyama, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki: J. Japan Inst. Metals **74** (2010) 533-539.
- 9) T. Fukuoka, S. Kikuchi, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki: J. Japan Inst. Metals **75** (2011) 372-378.
- 10) T. Fukuoka, Y. Ujiie, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki: Proc. Eng. **10** (2011) 1503-1508.
- 11) S. S. Hosmani, R. E. Schacherl and E. J. Mittemeijer: Harterei Tech. Mitt. **63** (2008) 139-146.
- 12) M. Pellizzari, A. Molinari and G. Straffellini: Mater. Sci. Eng. A **352** (2003) 186-194.
- 13) N. E. Vives Diaz, R. E. Schacherl, L. F. Zagonel and E. J. Mittemeijer: Acta Mater. **56** (2008) 1196-1208.