滲炭窒化處理を施した鋼材磨耗現象について(第3報)*

小 川 喜代一** 竹 内 榮 一**

Kiyokazu Ogawa, and Eiichi Takeuchi: On the Wearing of Steel with Carbo-Nitriding (3rd Report).

The treatment of carbo-nitriding are generally performed at a high temperature over the transformation point, but in our experiment we investigated the wearing of steel treated at a low temperature below A1 point. As related to the previous reports, the steel of test pieces, carbo-nitriding salt, and wearing condition were the same as before, and the sliding wear, using lubricant, of steel which was treated for 20 min, 40min, and 60 min at the temperatures 700°, 650° and 600°, respectively, were performed. The results of experiment are as follows: the steel treated at low temperature below the transformation point has superior wearing resistance compared with that treated at high temperature. Next, we performed various experiments in order to make clear the reason for this. (i) Treating carbo-nitriding at low temperature, nitrogen acts on steel actively, so we experimented by dibutyl

** 東京工業獎勵館材料部

* 1949年11月本會名古屋大會に發表

adipate, which does not act on nitrogen, whether the nitrogen contained in steel acts on the lubricant oil, and changes the orientation of oil on steel surface. We did not recognize its effect. (ii) In the structure of the hardened layer treated at low temperature, globular and fine Fe_3C are enclosed by the nitride of low hardness. (iii) The hardened layer, produced by the treatment at low temperature is very thin, but its true hardness is very high. (iv) It can be assumed that the internal stress of steel is small, owing to the low temperature treatment, and the deformation caused by the heat treatment is hardly recognized. Summarizing these results, the wearing resistance of steel treated at low temperature appears to be reliable mainly (ii), (iii), (iv) and we believe that it is the ideal one for the parts of the complicated form and light load wearing.

(Received October 3, 1951)

I. 緒 言

滲炭窒化処理を施した鋼材の潤滑、滑り磨耗について研究を行った。前報における概要を記述すると、(i) 滲炭窒化処理による鋼材の磨耗量は、その硬化層の硬度分布に密接な影響を有し、内部応力の影響については他の表面硬化法の場合に比べて微弱であること、(ii), (i) の結果からその硬化処理法に關して、耐磨耗性を大ならしめるための熱処理条件を確立したこと、および (iii), それ等の硬化層が種々の磨耗条件によつて硬化層を消失する寿命の測定などについて行つた。これ等は何れも滲炭窒化処理を A_1 變態以上の高温において施した鋼材の磨耗現象を検討した結果であるが、本報告は肌焼鋼を A_1 變態以下で滲炭窒化した場合の磨耗について吟味し、それらの磨耗機構などを検討したものである。

II. A_1 變態以下における滲炭窒化作用とその磨耗条件

一般に滲炭窒化処理は A_1 點以上の高温で行われることが普通であるが、こゝにおいては變態點以下で処理を施した。しかしこの処理法によるものは、 A_1 點の上下何れの温度においても滲炭作用のみでなく、窒化も同時に行われるもので、これらの詳細に關してはすでに明らかにされている⁽¹⁾。それによると、 A_1 點以上の高温においては窒素は極めて不安定であり、鋼材の中心側に僅か固溶される程度で安定な窒化物を作らず、硬度の本態は窒素には無關係で、炭素の滲炭作用のみによる。すなわち高温処理においては N が C よりも擴散速度が大きいために初め窒素が鐵中に滲入するが、のち次第に炭素濃度が大となつて Cementite が増加するとこれに伴い、Ferrite 中に固溶する窒素の面積は漸次縮小されて、窒素は外部に脱出するもので窒化鐵の分解性による。従つて高温処理における窒素量は極めて微量に存在するに止まる。しかるに A_1 點以下の温度においては滲炭作用は極めて微弱であり、主として窒素が鐵に作用し分析結果によると 650° または 700° における含有窒素量が最も多いことが認められる。たゞしこの場合 $650^\circ \sim 700^\circ$ による窒化物の硬度は微少の存在であつて、窒化硬度は一般に採用される Al, Cr などを含む鋼材が

500° 前後において生成する窒化物のみに顯著な硬度を示し、より高温側に移行すると窒化層としては増大するが、窒化硬度は急激に減少する⁽²⁾。

いま A_1 點以下において滲炭窒化処理を施した鋼材の磨耗現象を検討するために $700, 650$ および 600° の各温度において 20 分、40 分、および 60 分の各々処理を行つた。しかして鋼材試料、滲炭窒化の鹽浴およびその磨耗条件は前報における結果と關連せしめるため、すべて同一条件の下に潤滑、滑り磨耗を行つた。すなわち鋼材試料には 0.15% C 低炭素鋼を用い、これを従来と同様に加工ならびに處理を施し、磨耗面の仕上度 $0.8 \sim 1.0 \mu$ 一定のものについて磨耗条件を第 1 報の結果より接觸壓力 15 kg/cm^2 、磨耗速度 3.4 m/sec によつて磨耗せしめた。潤滑油には精製スピンドル油を用い、磨耗量は micro balance で測定した。

III. 低温處理による鋼材の磨耗現象

磨耗試験片は前述の条件により、低温で滲炭窒化處理を行い、その磨耗結果の一例を Fig. 1 に示した。圖の縦軸

Wearing conditions
 contact pressure; 15 kg/cm^2
 wearing velocity; 3.4 m/sec
 wearing length; $30,000 \text{ m}$
 lubricant; refined spindle oil
 Treating conditions
 —○— Kept at 700° for various times
 oil quenched and $100^\circ \sim 60 \text{ min}$
 tempered
 —×— Kept at 650° for various times
 —○— Kept at 600° for various times
 -△- Kept at 750° for various times

Fig. 1 Dependence of the Amount of Wear Upon the Condition of Various Carbonitriding Treatments.

(1) 小川, 本誌, B-14 (1950), No 12. (Part II).

(2) 小川, 本誌, B-14 (1950), No 12.

は磨耗量、横軸は處理時間を示し、磨耗距離は何れも $30,000 \text{ m}$ 同一に行つたものである。いま参考のために A_1 點

以上の高温處理において最も耐磨性の優れた 750° 處理による磨耗量に比較すると、變態點以下における 700° 處理の場合は一層耐磨性の大きることが判る。650° および 600° 處理のものは何れも 750° の場合よりも少しく磨耗量

wearing condition; contact pressure, 15 kg/cm² lubricant refined spindle oil wearing velocity, 3.4 m/sec wearing length, 30,000 m
 —○— Kept at 20 min for various temperature, oil quenched, 100°~60 min tempered
 —x— Kept at 40 min for various temperature "
 —○— Kept at 60 min for various temperature "

Fig. 2 Dependence of the Amount of Wear Upon the Treated Temperature for Several Treated Times.

は増加するが、概してこれら低温處理による磨耗傾向は高温處理に比較して優れていることが認められる。なお従來の高温處理による磨耗の場合は、處理時間が大なるに従い磨耗量の増加が顯著であつて、同圖における 750° 處理の場合もその傾向が認められるが、低温處理における磨耗は處理時間による影響が少く、磨耗量はほぼ一定の傾向を示すことが異つた現象である。次に A₁ 點上下の各温度において、同様に滲炭窒化した鋼材に關し、同一に磨耗を行つた結果を纏めこれを Fig. 2 に示した。すなわち處理温度 600° より 900° において處理時間を 20 分、40 分および 60 分の各時間處理を施したものゝ磨耗結果で、a は處理時間 20 分のもの、b は 40 分處理、c は 60 分滲炭窒化を行つたもので、これは硬化層は大きい、初期磨耗を含めて何れも 30,000 m 同一磨耗距離による結果については磨耗量が最も大きい。しかしながら低温處理による場合は、同一處理時間における硬化層が極めて小さく、30,000 m 以上の長時間磨耗によつて硬化層が消失すると急激に磨耗量を増大して燒着または異狀磨耗を生ずるが、硬化層自體の硬度は頗る高くしかも A₁ 點以下の低温處理によるため鋼材の内部應力も少いことが豫想されて耐磨性は大きい。次に低温滲炭窒化による鋼材の磨耗に關して一層この現象を吟

味するため種々の實驗を行つた。

1. 窒素の潤滑油におよぼす影響

先きに述べたような處理温度 600~700° における窒化物は硬度としては極めて低いが、窒素が最も鐵に作用する温度であるため、鋼中の窒素が磨耗の際に潤滑油に作用して油の表面配列を變化せしめ、それによつて磨耗量が減少されるのではないかと考えられた。

一般に鋼材の磨耗現象に關して窒素の影響を検討した報告は非常に多いが、これらは何れも窒素の雰圍氣中において磨耗を吟味したものであり、その結果も一樣でないが、多くの場合磨耗に對して窒素の影響は negative であつて磨耗量は一般に増加する傾向にある。しかしながら本實驗の如く鋼中に種々の形で存在する窒素に對しては不明であるので實驗によつて吟味した。

いま窒素の全く作用しない構造の決定された⁽³⁾アデピンサン、デブチール油 (H₂C₄OO (CH₂)₄COOC₄Hg) を從來使用したスピンドル油に添加して磨耗の實驗を試みた。アデピンサン、デブチール油は鐵表面に強固な選擇吸着してしかも表面における配列はクロード・バックするため鋼中の窒素が影響するものとせば磨耗量はこれによつて變化し、從來のスピンドル油の結果と異なるはずである。磨耗試片は分析結果より含窒素量の最も多い、650~700° において 60 分處理したものを用い繰返し實驗を行つた。それによるとスピンドル油のみの場合に比較し、磨耗量は 0.01~0.05 mg/cm² 程度の變化を上下して何れも實驗誤差範圍内であることを知つた。すなわちこれらの現象より鋼中の窒素が直接磨耗に影響するか否かは別としてこれが潤滑油に作用する影響は認めがたい結果が得られた。

2. 低温滲炭窒化による組織の吟味

變態點以下の滲炭窒化においては炭素が Cementite としてのみ存在し、擴散が促進されないために滲炭作用は弱く、窒素の影響が主であることを先きに述べたが、650~700° の處理における窒化物は硬度にはほとんど關係なく、その組織は擴散部分が伴わない極めて極端な滲炭窒化層が生成される。700° に 1 時間處理を施した硬化層の組織を顯微鏡によつて詳細に検討すると Fe-C-O 系状態圖から明らかなようにこの場合の滲炭作用は Fe₃C の界域であるために炭素は游離 Cementite として存在し、しかも 700° からたゞちに油冷したため窒化物はほとんどみられず窒素は固溶された状態にある。なお滲炭窒化作用は前報に述べた如く Fe-C-N の三元系で作用するために變態點が降下して、700° はほぼ A₁ に當るためか Fe₃C が微細な粒狀に生成する。650° および 600° 處理のものは一層硬化層が少く微細化した Fe₃C と、その間に極めて微量の窒化物 ε 相が見え、内部は窒素が固溶されている。何れも急冷したため窒素は固溶された状態にあり窒化物は少ない。かように低温處理による組織は要約すると、極めて微細の游離 Cementite が粒狀化した状態で存在し、これが硬度の

(3) 櫻井, 工業化學會雜誌, 53 (1950), 389.

低い窒化物に包まれているもので、耐磨耗性が大なることは、この特殊な組織と密接な関係があるものと信ぜられた。

3. 硬化層における硬度の吟味

A₁ 点以上の高温処理による磨耗量は前報に述べた如く磨耗面の硬度によつて左右された。本実験においてもこの特殊組織の吟味を行つたが、60分以下の処理時間によるものは硬化層が極めて小さく、Vickers 硬度 5kg 荷重によると、700° 1 時間処理においても 530 前後の硬度を示し、650° および 600° 処理のものはさらに低く表され、硬度計の荷量に對して硬化層が薄いために眞の硬化層硬度を知ることが困難であつた。よつてこれをマルテンス引掻硬度計により測定した。測定方法はまず標準となる硬度を知るために 750°~60 分処理、Vickers 荷重 5 kg により H. V 815 なる既知の硬度を有するものを基準として、700°、650° および 600° の各温度に 1 時間処理した試料を同様にしてマルテンス硬度計によつて荷重 50 g の下に引掻巾を作りその巾を既知硬度の試料と比較測定を行つた。引掻巾の測定は何れも Zeiss の萬能測長器によつて觀測した。Photo. 1

(a) 750°-60 min carbo-nitriding treated oil quenched, 100°-60 min tempered
(b) 700°-60 min carbo-nitriding treated oil quenched, 100°-60 min tempered
(c) 650°-60 min carbo-nitriding treated oil quenched, 100°-60 min tempered

Photo. 1 Surface Hardness of the Specimens Treated on Various Low Temperatures.

はその結果を 210 倍で撮影したもので (a) は 750°-60 分処理 H. V 815, その引掻巾は 1.4682 mm, (b) は 700°, (c) は 650° 処理による試料で、(b) は引掻巾 1.4560 mm, (c) は 1.5639 mm であつた。これによると (a) の H. V 815 に比較して (b) の 700° 処理による場合はより高硬度であり、(c) は低下することを知つた。すなわち硬化層自体は薄いものではあるが硬度は極めて高く、(c) 試料が少しく低下する理由は 650° による同一時間処理においては一層硬化層が小さいことによるものと思われる。

これらの結果を総合すると A₁ 点以下の処理による硬化層の耐磨耗性の大きな原因は (i) 磨耗面における眞の硬度

が極めて高いこと、(ii) 游離 Cementite が粒状に微細化された特殊組織であること、さらに (iii) A₁ 点以上の高温処理による場合に較べ鋼材の内部應力が小さいことなどが主なる理由であると思われる。滲炭窒化処理による内部應力は比較的微量なものであるが、この内部應力の大小と磨耗の関係については著者も暫々述べたところである⁽⁴⁾が、N. N. Sawin⁽⁵⁾ などの結果によつても認められた現象で、鋼材の内部應力の少いものほど耐磨耗性は大きい。しかし低温滲炭窒化作用による欠點は、生成硬化層が少いことである。すなわち低温処理による硬化層の生成は、700°-1 時間処理により 6/100mm, 650°においては 3/100 mm 程度である。従つて工業的に實用性のある最小限度の硬化層として假に 0.2 mm 前後を得るためには 700° 処理によるも 3 時間以上の処理時間を必要とする。なお滲炭窒化作用に關する實驗結果より、その擴散速度についての比較を行つても 800° 處理に對して 700° による場合は約 1/4 程度となる。

Photo. 2 は電子顯微鏡により 8,000 倍で吟味した磨耗

Treating conditions: ×8,000
Contact pressure 15 kg/cm²
Wearing velocity 3.4 m/sec
Wearing length 30,000 m not etched
Photo. 2 Photograph of the Wearing Surface
by Means of Electron microscopy.

Treating conditions: The same as of Photo. 2 mentioned above.
Photo. 3 Photograph of the Structure Directly Below One which is Shown Above by means of Electron microscopy.

(4) 小川, 1951 年 4 月本會第 3 専門分科會發表.

(5) N. N. Sawin, Machinery, 50 sept. (1937), 23.

面を示すもので、700° 1 時間處理による試料を磨耗速度、3.4 m/sec、壓力 15 kg/cm² において 30,000 m 磨耗せしめた磨耗面をそのまま撮影したものである。Photo. 3 はその磨耗面直下の組織を示した。何れも圖に明かなように游離 Cementite が微細な粒狀に認められる。なお變態點以下で行う處理であるために熱處理による狂いがほとんど生じない特徴があり、形狀複雑な部品で輕負荷磨耗を行うものに對しては理想的なものと信ずる。

IV. 結 論

滲炭窒化處理は一般に變態點以上の高溫で行われるが、本報では A₁ 點以下の低温で處理を施したものについて磨耗現象を吟味した。これによると同一處理時間における硬化層の生成は極めて少いが、高溫處理に比較して一般に耐磨性が大いことを知つた。なお低温處理による磨耗傾向は從來の高溫處理の場合と異なり處理時間による磨耗量の影響がほとんど認められない。次に斯ように低温によつて

滲炭窒化した鋼材の耐磨性の大いなる理由について一層検討するために種々の實驗を行つた。これ等の結果によると、(i) 650°~700° 處理における硬化層は滲炭作用は微弱であるが含窒素量は最も多い。しかし鋼中の窒素が潤滑油に反應して、これが磨耗に影響することはない、(ii) 硬化層の組織は特殊なものであつて、游離 Cementite が微細に粒狀化し、これが硬度の低い窒化物に包まれている。(iii) なおこの薄い硬化層の眞の硬度は極めて高硬度のものである。(iv) 變態點以下の低温處理によるもの故鋼材の内部應力は少いことが豫想される。

従つて變態點以下の處理による鋼材の磨耗は、(ii)(iii)(iv) などの理由によつて耐磨性が大なるものと信ぜられた。また低温で處理するために、熱處理による狂の少ないことも特徴であつて複雑な形狀部品で輕負荷磨耗を行うものについては理想に近いものと考えられる。

終りに本研究を行うに當り御指導を賜つた山梨大高橋教授ならびに東工大淺枝助教授に對し感謝の意を表する。