窒化におよぼす冷間加工の影響*

横 山 武 人** 橋 本 文 雄**

T. Yokoyama and F. Hashimoto : Influence of Cold-Working on Nitriding of Steel. In this paper, the influence of cold-working on nitriding given before nitriding by NH_3 is reported. One of the present authors previously drew curves concerning the grain growth of carbon steel affected by cold-working, the temperature and the length of time of the annealing. Also in the case of nitriding of steel, if different degree of cold-working was given before nitriding and annealing was continued for various lengths of time, the hardness and the micro-structure of the specimens were also quite different as shown in Fig. 4. The variation of the hardness of the specimen along the section from the surface to the centre is shown in Fig. 7. When the length of time of the nitriding is short, the work-hardening effect still remains but in the case of nitriding of a specimen that has received high degree of cold-working, or a higher temperature than 540° and a longer length of time than 10 hrs were used, the work hardening effect is vanished. The cold-working has the effect to lower the hardness but increases the depth of the layer of the diffusion of N_2 . As a conclusion in a word, it seems that the strain of the material to be nitrided promotes the chemical reaction of the nitriding. The nitrided layer and the central part of the specimen are shown in photo. 4.

(Received October 4, 1964)

I. 緒 論

NH_3 ガスによる鋼材の窒化は 1923 年以來⁽¹⁾⁽²⁾近時⁽³⁾⁽⁴⁾發達した表面硬化法の一つで、窒化に際しては豫備處理として窒化鋼の熱處理を行い、機械加工後には歪取りが行われる。窒化は他の熱處理に比して比較的低温で行われるので熱處理の内部歪が少く、特に精密機器に適している。しかし機械加工などの内部歪が存在したまま窒化されると、窒化することによる材料の寸法變化とともに精密仕上に良くない影響を残す。この内部歪が窒化におよぼす影響については最近の轉位理論において、たとえば N. F. Mott⁽⁵⁾等の論文その他の加工硬化論などの温度による影響、また Dijkstra and Sladek⁽⁶⁾等あるいは Person and Ende⁽⁷⁾等の熱力學的あるいはエネルギー説などの論文においてある程度の示唆を與えている。また一方においては窒化鋼が高い硬度をもつ理由として Fry⁽⁸⁾は Al, Cr, Ti などの原子が α 格子に存在すると窒素原子と化合して安定な窒化物を作り、この非常に微細な窒化物が α 格子の迂り干渉を起し、また窒化物の結晶粒界も著しく格子歪を生じているといふ、また Jone⁽⁹⁾は出來た窒化物は窒素の

1 原子に對して移行することを強いられる原子の数が多くなるので α 格子は大きい歪を受けるといつている。すなわち窒化前の内部歪は複雑な作用を窒化におよぼし、かつその化學作用に對してもこれを促進するように働くのではないなとも想像される。本實驗は窒化前に冷間加工を特に行つて材料に違つた大きさの伸びを與え、これを 480° 乃至 640° の範圍の温度で窒化處理を行つて、この効果を調べたものである。

II. 實驗および實驗結果

窒化鋼は Table 1 に示す如き化學成分をもつ材料を使用した。今試料 (A) を Fig. 1 に示す如き寸法に工作の上、 900° より油焼入し、 700° で充分焼戻しを行う。表面の脱炭部を加工硬化せぬよう注意しながら充分取去つた後に、引張試験機にて引張加工を行う。この冷間加工は 1 乃至 40 % の各大きさのものをこしらえた各 % 伸びに對して明石製作所製微少硬度計にて硬度 (1 kg 荷重) を測定

Table 1 Chemical compositions of test pieces.

Specimen	Chemical composition (%)						
	C	Cr	Al	Mn	Si	S	P
A	0.25	1.24	0.20	0.94	0.40	0.026	0.029
B	0.35	1.51	0.57	0.55	0.27	0.009	0.019

し、その結果を Fig. 2 に示した。窒化温度は $480^\circ, 500^\circ, 510^\circ, 520^\circ, 540^\circ, 560^\circ, 580^\circ, 600^\circ, 620^\circ, 640^\circ$ と變化して各温度において各 % 伸びの試料を 8 hr 窒化した。窒化の際には NH_3 の分解は 20 乃至 40 % に一定となる如く NH_3 の流量を加減する。30 min 毎に解離度を測定した際に、特に高温において解離度が動揺したので 20 乃至 40 % という數字となつたが、この數値はこの位の精度を保つ位で充

** 浪速大學工學部

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表。

(1) A. Fry, Stahl u. Eisen, 43 (1923), 1271.

(2) A. Fry, Krupp'sche Mh., 4 (1923).

(3) Nitriding Symposium, Trans. A. S. M., (1930).

(4) 今井, 石崎, 本誌, 16 (1952), No. 3, A-68.

(5) N. F. Mott, Phil. Mag., 44 (1953), 742.

(6) L. J. Dijkstra and R. J. Sladek, J. Metals, 5 (1953), 69.

(7) J. Person and J. C. Ende, J. Iron & Steel Inst., 175 (1953), 52.

(8) A. Fry, Iron Steel. (1932), 191.

(9) B. Jone, Iron Steel Inst. Carnegie School, 22 (1933), 51.

分で窒化には大した影響をおよぼさない。大體 30 % の解離度で行った。

さてこのように加工度および窒化温度を異にする各種窒

Fig. 1 Specimen for tensile test.

Fig. 2 Relation between the degree of strain and micro Vickers hardness. (Specimen A).

Fig. 3 Relation between the V. P. H. and the nitriding temperature and the cold-working.

表面より各深さにおいてその硬度を測定した。今窒化表面の硬度を各加工度、温度によつて plot した三元圖を畫けば Fig. 3 の如くなる。Fig. 4 は圖示した如く代表的温度、加工度を採つて表面より深部に至る硬度を示すものである。全

Fig. 4 V. P. H. measured along a oblique section of nitrided specimens. (Nitried at various temperatures for 8 hrs).

部の試料について Fig. 4 の如き圖を畫いて詳細に検討すると次の如きことがいえる。

Fig. 5 Relation between the degree of strain and Vickers hardness. (Specimen B).

窒化温度が 510° 以下では表面窒化層において加工度の増加に従つて硬度は上昇する。しかしながら 10 % 以上の 14, 20, 40 % の如く大きな伸びに對しては加工度の増加に従つて硬度は却つて下降する。中心部の硬度は大體同じで加工度の影響は明らかでない。

520°, 540° の窒化温度では加工度の大きなほど表面

A (×266)
Oil quenched from 900°. Tempered at 700°

B (×266)
Nitriding layer from surface to the centre (Nitrided at 480° for 8 hrs).

Photo. 1 Photographs of typical structures of specimen A.

の窒化層の硬度は低く、中心部は硬い。温度 560° 以上の如く高温の窒化では加工度が增加しても左程影響はあらわれないが、歪の存在しない時には一様に表面硬度が高いことが持筆される。

一般に全體について窒化温度のみを考える、高温になるほど窒化層の厚さは厚く、表面の硬度は低い。

以上の実験で明らかとなつたことは窒化温度に最適とされている 510° 乃至 520° を境界として、この温度以下では窒化前の加工硬化の影響が窒化後も残留し、冷間加工の

III. 実験結果の検討

さてこの実験について考察してみると、まず窒化時間を

A
Cold work 0 %

B
ditto 5 %

Photo.2 Photographs of nitriding layer (Nitrided at 540° for 8 hrs on specimen A). ($\times 266$).

程度の大きいものほど窒化層の硬度が高い。しかしながら冷間加工の極度に大きいものは高温で窒化したと同様の結果を示す。

このことは顕微鏡写真にも示されている。Photo. 1 および Photo. 2 は何れも Table 1 (A) の試料をそれぞれに説明されたような処理後にピクリン酸腐蝕により写真を撮つたものである。Photo. 1 において A は窒化前の組織を示し、B は 480° で 8 hr 窒化後、表面より窒化層に至る部分を示したものである。B には ϵ 相、 γ' 相、 $(\alpha+\gamma')$ 相などが出ている。また Photo. 2 は冷間加工後 540° で

C
ditto 10 %

D
ditto 15 %

8 hr としたがこれは普通の窒化にくらべて短時間であるので得られる窒化層の厚さが薄いことである。すなわち時間の長短が与える影響、従つてさらに窒化鋼の軟化再結晶の問題をも考えねばならぬ。著者の一人は先に炭素鋼の結晶粒の成長に関して詳しく述べた⁽¹⁰⁾がこの実験においても考慮せねばならぬ。また微少硬度計を用いて 1 kg 荷重で V. P. H. を測定したが著者の硬度に関する研究⁽¹¹⁾その他⁽¹²⁾⁽¹³⁾においても 1 kg 程度の小荷重で、荷重保持時間の短い時には、殊に硬材料に對して硬度値の低下と硬度数のバラツキの増大が報告されている。そこで本実験にお

Fig.6 V. P. H. measured along an oblique section of nitrided specimens.

示したもので、冷間加工を 0 %, 5 %, 10 %, 15 % と変えたものを A, B, C, D にそれぞれ示した。冷間加工の増加するほど窒化層の針状組織は微細化している。

A
Oil quenched from 900°
Tempered at 700° .

B
Surface of nitriding specimen (Nitrided at 600° for 8 hrs)

Photo.3 Photographs of typical structures of specimen B. ($\times 266$)

8 hr 窒化した後、その窒化層すなわち $(\alpha+\gamma')$ 相を

なると、かつ窒化時間の長短の影響をみるためにもさらに長時間窒化を行つてみた。

(10) C. A. Edwards and T. Yokoyama, J. Iron & Steel Inst., **118** (1928), 2, 141.

(11) 横山, 本誌, **18** (1954), 557.

(12) H. C'Neill, *The Hardness of Metals and Its Measurement*, London: 1934.

(13) 嵯峨, 宮川, 本誌, **17** (1953), 427.

試料は Table 1 の (B) を使用して (A) と同様の試片を工作し同様の熱処理後冷間加工を行った。この各%伸び

上げたが、また窒化時間も 8 hr, 21hr, 75 hr と 3 種類のものを示してある。

Photo. 4 Micro-structures of nitriding layer with various degree of cold work on specimen B (Nitrided at 600° for 21 hrs). (×266)

Fig. 7 Effect of nitriding temperatures. (Nitrided at various temperatures for 21 hrs).

hr とした。これらの実験結果のうちで代表的なものを Photo. 3, Photo. 4 および Fig. 6 に示す。Photo. 3 において A に示されるようにこの試料は熱処理が充分でなかつた。また B は 600° で 8 hr の窒化後テーパ研磨を行つて窒化表面より窒化層に至る部分を撮影したものである。Photo. 4 にはそれぞれ窒化層に對應して中心部の寫眞をも示したが、このような 600° で 21 hr という温度と時間になると中心部においても少しく影響があらわれて来る。Fig. 6 は圖に書いた如き温度と加工度のものを採り

に対する硬度を普通の Vickers 硬度計を用いて 10 kg 荷重で測定した結果を Fig. 5 に示す。

Fig 5 は Fig. 2 と比較して硬度数のバラツキは大部分少なくなつてゐる。これらの試料を窒化したのであるが實驗はすべて前と同様で、窒化時間を 8 hr 乃至 75

料ほど、窒化層の硬度は低く中心部の硬度は高くなつてゐることである。Fig. 6 を Fig. 4 と比較して考えてみると窒化時間の長短は「歪の存在に対する窒化の化學作用」に効果をおよぼしている。即ち窒化前の加工硬化は長時間の窒化後にすっかり消失し、歪の存在はむしろ窒化の促進という効果をあらわしている。このことは次に示す Fig. 7, Fig. 8 を對照にして比較検討するとさらに明瞭となる。Fig. 7 は窒化温度の影響を示し、Fig. 8 は窒化時間の影響を示した圖である。Fig. 7 に示されるように窒化温度が高温度になるとともに窒化層の擴散が行われる。この圖は温度以外の要素は一定で冷間加工は加えてない試料 (B) を用いた結果が示されている。窒化時間は 21 hr である。また Fig. 8 は窒化温度 520° で窒化時間の長短による硬度分布状態を示すもので、圖に示されるように窒化時間が長くなると窒化層の厚さを増すと同時に最高硬度は低くなり、圖のように峰を示さなくなる。Fig. 4, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 より次のように結論が出る。

窒化に對して内部歪はより高温度で、より長時間窒化を

Fig. 6 を見て明らかなことは何れの温度においても加工度の大きな試

行つたと同様の影響を及す。即ち窒化の化學作用を促進するように働く。又 Fig. 6 に示すように中心部に於ては歪の大なる程硬度が高くなっているが、これに關しては軟化温度の割合に低い時に強度に冷間加工を受けた金屬の硬度が却つて高くなっている現象が従来しばしば報告された。窒化層は寫眞の如く冷間加工の大きいもの程針狀組織が微細化している。又窒化時間が長くなると上述の現象は更に明瞭になる。そして加工度、窒化温度、窒化時間という三つの變數をもつて複雑な結果が起るが、結局歪は窒化の化學作用に活性となつて作用する。

IV. 結 論

窒化鋼の内部歪は窒化に際して大きな影響を與える。窒化最適温度 510° 乃至 520° において 8 hr 程度の短時間の窒化では窒化前の加工硬化の影響が残留し、歪の存在は最高硬度を高くする。しかし極く大きな歪は却つて硬度を下げる。20 hr 以上の窒化では内部歪は窒化層の厚さを厚く最高硬度を低くさせる。また窒化鋼の中心部における硬度は加工度に比例して高い。この問題は長時間の窒化、さらに 540° 以上高温の窒化において特に顯著に見出される。