滲炭窒化層の外層について*

吉 川 文 岳**

Fumitaka Yoshikawa : On the Outer Layer of Cyaniding Case. (Fundamental Study on Cyaniding and Carbonitriding, 5th Report). Using a specimen cyanided at 780°C for 15 hrs and having a comparatively thick outer layer, the qualities of the layer were mainly investigated. It was confirmed that the outer layer consists of a compound layer and a composite layer contained compound and solid solution. It was clarified that the partial extinction in the cementite diffraction patterns is due to existence of martensite, and definition of the term "outer layer" was given. Also, the carbo-nitriding diagram of this case was decided, and the correlation of the diagram with the thermal changes of the case was explained.

(Received October 28, 1959)

I. 緒 言

滲炭窒化層は一般に外層、内層および芯部から成る。外層は一名化合物層とも呼ばれ、 θ , ϵ , r' などの滲炭窒化物の単相あるいはそれ以上の相から成るとされている。しかしその研究は層が一般に薄くかつ硬くて化学分析を始め各種の測定がしにくいために内層部を取扱つたものに比して至つて少い⁽¹⁾⁽²⁾。著者も前報までに外層の相組成について屢々言及したが⁽³⁾⁽⁴⁾、外層の本質については不明の点が多い。

著者は前報において滲炭窒化図を提唱し、同図により滲炭窒化層の性質が合理的に説明出来ることを実証した⁽⁴⁾。

この滲炭窒化図は外層から芯部に至る全滲炭窒化層を対象とした一種の状態図ではあるが、あいにく使用した試料の外層は極めて薄く外層の直接測定は望めなかつた。

本報は θ を主体とする比較的厚い外層をもつ一試料によつて、とくに外層の性質の究明を目的として行なつた試験についての報告である。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は両 centre にして外径 8.00 ± 0.005 および 6.50 ± 0.005 長さ各 $\approx 80.0 \pm 0.1$ (各 mm) に研摩仕上げした 2 種の電解

鉄を各 10 本、NaCN を主体とする salt により $780^\circ \times 15\text{hr}$ 滲炭窒化した後、同じ salt 中で 580° まで 2deg/min の冷却速度で温度を下げ引続き空冷したものを再び Ar 雰囲気中で $580^\circ \times 1\text{hr}$ 加熱保持した後炉冷したもので、滲炭窒化により外径が 0.06 mm 膨張した。外層示差熱膨張試験には 6.5ϕ 試料を用い、外径差は $2\Delta b \approx 0.02\text{mm}$ とした。その他第 3 報⁽⁵⁾に同じ。

化学分析には 8.0ϕ 試料を使用し、Bench lathe で表面より $0.02 \sim 0.1\text{mm}$ の切削深さで削り、切り子を C および N 分析に供した。外層部の切削には超硬バイトも用いたが、切削は困難であつた。従つて切削によつては 10μ 以内の表層部の化学組成は得られないので、補助手段として試料の直接溶解法を採つた。すなわち、N 分析は HCl(1:1) による丸棒試料の直接溶解液に JIS G 1228 を適用する方法⁽⁵⁾、C 分析は HNO_3 (1:1) による溶解比色法⁽⁶⁾によつた。

X 線回折、微小硬度および検鏡の各試片には 8.0ϕ , 6.5ϕ 両試料を長さ 10 mm の短かい円筒形に切断した後熱処理して用いた。なお、X 線回折試験における scanning speed は 2deg/min あるいは 1deg/min とし、微小硬度の測定荷重は外層の厚みを考慮して 100g とした。その他は前報⁽⁴⁾と同様である。

III. 実 験 結 果

1. 外層示差熱膨張試験

第 3 報⁽⁵⁾に詳記したように、外層法によつて得られる示

** 名古屋大学工学部

* 1957 年 4 月本会東京大会 および 1959 年 4 月本会東京大会に一部発表；滲炭窒化に関する基礎的研究 (第 5 報)

- (1) G. W. P. Rengstorff, M. B. Bever, C. F. Floe: Trans. ASM, **43**(1951), 342, 378.
- (2) K. H. Jack: Proc. Roy. Soc., **195**(1948), 41; W. Hall, W. Dieter, L. Hofer, R. Anderson: J. Amer. Chem. Soc., **75**(1953), 1442.
- (3) 吉川：本誌, **21**(1957), 478, 699.
- (4) 吉川：本誌, **23**(1959), 414.

(5) 吉川：本誌, **22**(1958), 454.

(6) 斯波, 道野：金属材料分析法(1944), 23; 俵, 三井：鉄鋼化学分析全書, 下(1952), 51; 金属便覧, (1952), 1106.

差の大きさは2本の試料の外径差 $2\Delta b$ に比例し外径 d に反比例するので、表層部の測定のために Δb を小さくす

濃度分布曲線をそれぞれ Fig.1 中、下段に示す。濃度曲線において試料の直接溶解法によつた場合の C, N 分析値を

Fig.1 Correlation of the carbonitriding diagram with the chemical compositions and the micro-Vicker's hardness distributions.

ば d も小さくした方がよい。これがこの試験に細い方の試料を当てた理由である。そして $2\Delta b \approx 0.02\text{mm}$ に一定した上で表面から0.45mmまでの深さの間を12回に分けて測定した結果、得た本試料の滲炭窒化図を Fig.1 上段に示す。図中の白丸は各位置の外層差熱膨張曲線から得た収

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the specimen slow cooled.

縮開始温度を示し、相組成はX線回折試験によつて確かめたものである。

2. 微小硬度および化学分析試験

徐冷および600~800°C間50°おきの各温度から急冷した各試片について測定した微小硬度の分布曲線およびC,N

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the specimen quenched from 600°C.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the specimen quenched from 700°C.

それぞれ○および◎で示したが、切削法による値とよく合う。またC,N%とも外層と内層の間および内層から芯部に移行する部分に2段の急勾配が見られる。なお外層部にも濃度勾配が認められる。

3. X線回折試験

徐冷および急冷試片について外層の深さ方向の相変化の測定を主とし、併せて滲炭窒化図の相組成を確かめるためにX線回折試験を行ない、Fig.2~5およびFig.1上段に示すような結果を得た。Fig.2は徐冷試片について、Fig.3~5はそれぞれ600°C×30min, 700°C×20min, 800°C×10min保持後急冷した各試片の表面から外層直下までを、約0.01mmおきにとつた記録である。これらの図に共通して θ の回折強度が一部、一定深さにおいて著しく減衰するのが認められた。また、外層は化合物のみから構成されるもの(以後これを化合物層と呼ぶ)ではなくて、 γ や α あるいはMなどの固溶体を一部含むものであることが明らかとなった。

IV. 考察

1. 滲炭窒化図と外層の相組成および化学組成について

Fig.5 X-ray diffraction patterns of the specimens quenched from 800°C.

Fig.1 上段の滲炭窒化図中 0.04mm の位置に引いた鎖線 AB は顕微鏡によって測定した外層と内層の境界であるが、0.01mm に記した化合物層の境界線と一致しない。これは外層が化合物層だけから成っていないことを示す一つの証拠となるものである。滲炭窒化図の機能上から見れば、AB 線は省いても支障は生じない。

この試料の外層の構成は、Fig.1 に示すように表面から約 0.01mm に亘って $\theta + \epsilon$ から成る化合物層があり、その内部は θ や γ' の他に α (または M) や γ などの固溶体を一部混じえる層となつてることが各種試験結果から判る。すなわち X 線回折によれば Fig.2 に示す徐冷試片の表層の相組成において多量の θ と ϵ が認められること、化学分析によれば試料の採取量が少なくて誤差は多いが試料の極く表層において 1.3 wt% C, 4.2 wt% N という値が得られており、かつ Fig.1 に示すように 0.01 mm 以内の表層の C+N% が高いこと、外層示差熱膨張曲線における化合物層特有の膨縮変化、Photo.1,2 に示す徐冷試片の顕微鏡組織に見られる境界の存在等から、表層約 0.01 mm は $\theta + \epsilon$ から成る化合物層によつて覆われていることが判り、次いで上述の滲炭窒化図の作図上の問題、X 線回折による深さ方向の相組成の変化 (Fig.2~5)、化学組成曲線に見られる約 0.01mm を始点とする C, N % の急勾配な減少、従つて 0.01 mm より内部の C+N % は Fe-C, Fe-N 2 元化合物のどの濃度にも達しないこと、および外層法や後述の電子顕微鏡の結果などから、約 0.01~0.04 mm の間は化合物ばかりが存在するのではなく、滲炭窒化図に示すような固溶体を含む層となつてることが判る。なお X 線回折結果において各試料の表面に認められる固溶体は X 線の透過性ならびに熱処理に伴う拡散現象によるものであろう。

上記のようにこの試料の外層は、化合物層と固溶体を含む層とから成ることが明らかとなつたが、外層は必ずしも常にこのように 2 層から成るとは限らない。もし表面濃度

が化合物層を作るほど高まらなければ、外層は化合物と一部固溶体とから成る層だけしか生じないか、あるいはもつと表面濃度が低ければ外層そのものが生じない場合すら生じ得る。また変態温度以下の低温処理による場合⁽²⁾のように外層は化合物層のみという場合もある。このような考え方によつて外層を定義すれば、外層は化合物層および化合物と固溶体から成る層の 1 あるいは 2 から成り、内層と明瞭に区別される化合物に富んだ層状部分である、ということが出来よう。

なお Rengstorff らはその報告⁽⁷⁾において、外層の C+N % は 2 元化合物の濃度以下であるにも拘らず外層は化合物層であると述べ、 θ 中の C, N 原子の欠除あるいは C による ϵ 安定域の拡張をその理由に挙げているが、外層中の固溶体を含む部分については触れず、焼入れした滲炭窒化層の化合物層の直下を $\gamma + M$ としているなど、滲炭窒化図と照合して矛盾する点がある。

もつとも、滲炭窒化図も必ずしも状態図的に完全にはなっていない。例えば、化合物層に $\theta + \epsilon$ の 2 相が共存すれば変態開始温度以上の化合物層直下のある範囲に $\gamma + \theta + \epsilon$ 相共存区域を考える必要があろう⁽³⁾。しかし一般に実用に供される滲炭窒化層は C に比して N の含有量が少ないので ϵ の量は少く、かつ ϵ の存在深さ範囲も非常に狭いのを普通としているから、この 3 相区域は省いても殆んど影響はない。

2. 滲炭窒化図と顕微鏡組織および微小硬度との相関

徐冷および前記各温度からの急冷組織を Photo.1 に示す。前報⁽⁴⁾において述べた如く、滲炭窒化層は変態開始温度を越すと化合物層直下に $\gamma + \theta + \gamma'$ 層を生じ、さらに温度が上昇すると滲炭窒化図の $\alpha + \gamma + \theta \rightarrow \gamma + \theta$ の境界線 (EC) に沿つて $\gamma + \theta$ 相が白色層状に発達して行く。しかし写真に見る如く本試料は 700° 以下において温度の上昇に拘らず層状部が上記のように増加せず、700° において急に層状部が発達するかのように見える。これは始めから外層として約 0.04 mm の白色層状部が生成しているので、温度が上昇して EC が 0.04 mm 以上になるまでは層状部の増加が顕微鏡組織的に認め難いのであつて、実際には上記の変態の様式に従つて変態しているのである。これを滲炭窒化図 (Fig.1) によつて寸法的に説明すれば、EC が 0.04 mm に達するのは約 650° であるからこの温度以下ではこの変態は外層中において起り判然としない。700° になると EC は約 0.1mm にもなるのでこの温度で層状硬化部が突然急激に発達したかのように見えるのである。すなわち外層から内層に移る部分の濃度勾配が急で内層部の C, N 濃度が比較的低いことを意味している。

滲炭窒化図から 2 元共析線を截る点は約 0.07 mm 内部にあり、約 710°, 0.70 wt% C, 0.40 wt% N であることが判る。また観測された変態開始温度の最低値は 540° で

(7) G.W.P.Rengstorff, M.B.Bever, C.F.Floe: Trans. ASM, 43(1951), 378.

あり、その平均値は 548° であった。この他に平均深さは $0.05 \sim 0.30$ mm に亘って約 520° を始点とする一連の小収

見る如く変態温度は大巾に低下し、 θ などと共存する γ は著しく安定化して Fig.2 に見る如く徐冷試片にさえ微弱

Photo.1 Microscopic structures of the cases slow cooled and quenched from the noted temperatures. (5% nital)

縮変化が認められた。このように前報より低い値を得たのは試料を細くしたことに起因すると考えられる。

上記のように内層の C, N % は低いので徐冷試片の内層の顕微鏡組織は前報の試料に較べて粗粒であり、また Pearlite 組織が目立つ。従つて微小硬度の測定値はばらつきが十分大きかった (Fig.1 中段)。これは外層の測定の便を考えて荷重を 100g にしたことも原因している。図において徐冷したものが最も軟らかく、 600° 以上から焼入れたものは高温程硬化している。 γ 単相域に入るまでは硬度分布曲線の peak は EC 線に沿つて内部に移行する。 700° では上述のように目立つて硬化層の厚みを増し、かつ急硬化している。 750° では γ 単相部に入るので高硬度部の範囲が拡がり、 800° では 780° における始めの滲炭窒化層の厚み 0.55 mm 以上の 0.60 mm まで硬化する。外層の硬度も焼入温度上昇と共に上り、とくに 800° では著しい硬化を示す。これは外層の相組成から理解出来るが、熱処理の際の拡散も考慮に入れなければならない。このように顕微鏡組織および硬度分布の温度による変化は滲炭窒化図とよく一致する。

3. 外層中における X 線回折強度の一部減衰

Fig.2~5 において $0.01 \sim 0.03$ mm 内部に $\theta(022)$, (103) の強度が目立つて減衰する現象が認められる。回折線の消衰については種々原因がある。しかしこの場合には外層の相的構成などを考慮すれば、共存する微量の M が原因していると考えるのが最も妥当であろう。前述の如く本試料の外層は多量の C および N を含むので、滲炭窒化図に

であるが γ の残留が認められる。また、変態点以上から急冷した Fig.3~5 の各試料の外層あるいは内層に焼入温度に応じた量の残留 γ が認められることはいま更いまでもない。残留 γ が存在すれば M の存在も同時に考えられる。外層中の γ 量は高 C, N 濃度のため化合物の量に比して少なく、従つて冷却途上において生成する M 量も極く僅かである。しかし少量の M が外層中にあれば、M のひずんだ格子よりの回折 X 線が M の回折角に一致または近接した他相の回折 X 線と干渉し、その強度を減じることも考えられる。ただし M が多量に存在すれば Fig.4, 5 の内層部 ($0.04, 0.05$ mm) のように M が強調されてしまう。これらの図は 700° あるいは 800° からの急冷試料についての結果であるから M の存在は最も確かである。よつてこれらの図によつて減衰回折線と M との関係を観察して見ると、 $M(110)$ と $\theta(022)$, (103) ばかりでなく、 $M(211)$ と $\theta(233)$ も回折角的位置から見て干渉が起る可能性があり、また事実 $0.01 \sim 0.03$ mm 深さの回折図上にこれらの減衰が認められる。 $\theta(233)$ の減衰については、隣接の $\theta(140)$ あるいは $\theta(330)$ の強度と比較して行けば深さ方向の減衰進行の様子がよく判る。その他、 $M(200)$ と干渉の可能性のある $\theta(311)$ の変化は強度が小さくて観察出来なかつた。なお γ の M 化において正方晶 M の存在も一応考えられるが、その可能性の最も多い Fig.4, 5 のいずれの深さにも $M(101)$, (002) , (112) , (202) は γ や θ の回折線との重なりもあつて明瞭でなかつた。このように外層の相組成に M の存在を認めることによつて Fig.2, 3 に示す各試料にも上

記と全く同様の説明が出来る。なお徐冷試料に再度 580° 以下の徐冷処理を施した結果によれば M の増加が認めら

Photo.2 Electron microscopic structure of the surface layer slow cooled.

れ、従つてこの減衰現象も前より顕著化の傾向を示した。

その他、徐冷および焼入試料の外層および内層における深さ方向の組織変化を電子顕微鏡によつて観察した。

Photo.2 に徐冷試料の表層の組織を示す。約 0.01 mm 内部に化合物層の境界があり、その内側に塊状の γ と微細な M と思われる組織が見られる。

このように 滲炭窒化層は多量の C, N を含み、相組織的にも多くの相が共存して複雑な様相を呈することが多い。

V. 総 括

外層の比較的厚い中温液態滲炭窒化試料によつて外層の性質を調べ、併せてこの試料の滲炭窒化図を作成して組織、硬度、濃度との相関について説明を加えた。

最後に、懇篤な御指導を頂いた恩師久恒中陽教授に厚くお礼申し上げますと共に、試料の調整に御便宜を頂いた三菱電機(名古屋)大森淳夫課長、今泉喜平、今井将文両技師、および電子顕微鏡のお世話頂いた大同製鋼研究所浅田千秋次長、江口勇技師、ならびに実験に協力された今枝良平氏に感謝の意を表します。