に成分を考慮することが実用 2 相ステンレス鋼の場合に必要と考えられる。

IV. 結 論

(1) 溶体化温度が高くなると、 γ 相中では Ni, Cr および Mo 量はほとんど変化しないが、N 量が多くなり、 α 相中では Cr および Mo 量は減少するが Ni 量は増加する。特に試料の Ni 量が多くなると α 相中の Cr 量が多くなる。なお α 相が多くなると γ 相中の N 量は多くなる。

(2) 2 相合金における α 相と γ 相の割合は、試料の組成を Ni 当量と Cr 当量で整理した組織図から求められ、1100°C 溶体化試料では Schaeffler の組織図が使用できる。

(3) α 相および γ 相中の各元素量は、式(1)から式(8)を用いて試料の組成、溶体化温度および α 相量から求められる。

(4) α 相および γ 相中の各元素量を、Ni 当量および Cr 当量で整理することにより、Fe-Ni-Cr 3 元系表示することができ、各相の Ni 当量と Cr 当量の関係は、式(4)(10)で示すことができる。最後に試料の作製に協力された日本金属工業株式会社 原田研究室長および御教示を戴いた防大 中村教授に感謝する。

文 献

- (1) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄: 日本金属学会誌, **32**(1968), 1171.
- (2) ステンレス鋼便覧, 長谷川正義監修, 日刊工業新聞社, (1973), 421.
- (3) 水野 誠, 鈴木隆志: 日本金属学会会報, **8**(1969), 716.
- (4) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赳夫, 稲葉洋次: 鉄と鋼, **63**(1977), S394.
- (5) M. Watanabe, T. Suzuki and G. Shinoda: *Proceedings of the Sixth International Conference on X-ray Optics and Microanalysis*, Ed. by G. Shinoda, University of Tokyo Press, (1972), 713.
- (6) 泉 久司, 砂田久吉, 篠田軍治: 日本金属学会誌, **35**(1971), 324.
- (7) 佐々木 稔, 鈴木堅市, 神森大彦: 鉄と鋼, **56**(1970), 106.
- (8) 沢谷 精, 志谷健才: 鉄と鋼, **55**(1969), 149.
- (9) W. T. Delong: *Welding J.*, **35**(1956), 521s.
- (10) A. L. Schaeffler: *Metal Prog.*, **56**(1949), 680.
- (11) ステンレス鋼便覧, 長谷川正義監修, 日刊工業新聞社, (1973), 726.
- (12) J. W. Pugh and J. D. Nisbet: *J. Metals*, **2**(1950), 268.
- (13) P. E. Price and N. J. Grant: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**(1959), 615.

鉄鋼のイオン軟窒化処理条件が 窒化層の特性に及ぼす影響*

枝村 瑞郎** 牧村 実** 梶川 享志**
今井 孝一** 古都 敏** 国瀬 悟**

Mizuo Edamura, Minoru Makimura, Takashi Kajikawa, Koichi Imai, Satoshi Furuitsu and Satoru Kunise: The Effects of Ion-softnitriding Conditions on the Metallurgical Properties of the Nitrided Layer. Ion-softnitriding is one of the method of surface-hardening which uses a few percent of hydrocarbon gas (i.e. propane gas) with nitrogen-hydrogen mixing gas as another ionic bombarding element.

The tentative standard condition of ion-softnitriding was initially determined, and then the effects of gas composition, total gas pressure, current density and voltage on the metallurgical properties of the nitrided layers in S15C, S48C, SCM3, and SACM1 steels were investigated by means of optical microscopy and X-ray analysis. The obtained results were compared with those for the ordinary ion-nitriding. The main results were as follows.

(1) When the C_3H_8 gas content in the mixing gas was increased, the amount of the ϵ - $Fe_{2-3}N$ phase in the compound layer was increased. When the C_3H_8 gas increased more than 1 vol.%, the Fe_3C phase was formed.

(2) The thickest compound layer was obtained when the concentration of N_2 gas was around 50 vol.%, and a similar tendency was observed at the C_3H_8 gas concentration up to 1 vol.%.

** 川崎重工業株式会社発動機事業本部 (Engine and Motorcycle Group, Kawasaki Heavy Industries Ltd., Akashi)

* イオン軟窒化の研究 (第1報)

(3) When the total gas pressure was increased, the voltage and the thickness of the compound layer were decreased.

(4) When the current density was increased, the voltage and the thickness of the compound layer were increased.

(5) The depth of the diffusion zone was hardly affected by such conditions as gas composition, total gas pressure, current density, and voltage, when the nitriding temperature and time were constant.

(Received January 30, 1978)

I. 緒 言

イオン窒化法は N_2-H_2 希薄雰囲気ガスのグロー放電によるイオン衝撃で金属表面を硬化させる表面処理法であり、省資源、省エネルギー、無公害という優れた特徴を有し、今まで数多くの研究^{(1)~(6)}がなされてきている。また最近、鋼の変態点以下で行なう浸炭現象を伴う⁽⁷⁾イオン窒化処理、すなわち N_2-H_2 希薄雰囲気ガスに加えて少量の C_3H_8 などの炭化水素系のガスを混合させるイオン軟窒化法も注目されてきており、この方法によればCを固溶した $\epsilon-Fe_{2-3}N$ がイオン窒化の場合よりも生成されやすいと報告⁽⁸⁾⁽⁹⁾されている。したがって、イオン軟窒化をイオン窒化と対比させつつ検討すれば、被処理品の材質と要求される機械的性質に最適なイオン軟窒化(またはイオン窒化)処理条件を見出すことができると思われる。そこでまず、本研究ではイオン軟窒化およびイオン窒化における各種処理因子が窒化層(最表面部の化合物層およびそれに続く拡散層から成る)の生成に及ぼす影響について検討した。特に、グロー電流密度やグロー電圧が窒化層の生成に及ぼす影響については、従来ほとんど研究されていないので、それらの点についても検討した。なおその際、イオン軟窒化の本研究での標準処理条件を設定して、各処理因子を1つずつ変えていくという方法をとった。ただし、窒化温度、窒化時間、冷却方法はそれぞれ $550^\circ C$ 、6 h、水冷とした。本研究により、耐摩耗性、耐食性、耐焼付性に影響が大きいと考えられる化合物層およびその圧縮残留応力などにより疲労強度に影響が大きいと考えられる拡散層の生成に関する基礎的な知見を得ることができると思われる。

II. 試料および実験方法

実験に用いた試料は S15C, S48C, SCM3, および SACM1 であり、Table 1 にそれらの化学成分と前処理を示した。試料の形状は直径 15 mm、高さ 50 mm の円柱状である。 N_2 , H_2 , C_3H_8 ガスは工業用1級ないし純ガスを使用した。

処理装置は川崎重工業(株)と(株)中部電機製作所が共同開発したものであり、その概略図を Fig.1 に示した。真空反応炉の陽極は内径 550 mm ϕ 、高さ 1050 mm である。陰極支持台に試料をセットし、陽極との間に全波整流された直流電圧を印加した。陽極材には溶融アルミニウムめっき鋼板を黒化処理⁽¹⁰⁾したものをを使用した。これは熱放射の効率を高め、かつ高温における電気抵抗劣化を防止するためである。全ガス圧はピラニーおよびマクラウド真空計で測定したが、両者で指示値が異なる場合は後者の値を採用した。流量は湿式流量計で検定された浮子式面積流量計で測定し、各ガスを同一のガス管に集合させた後、真空反応炉内に供給した。温度測定にはインコネルで被覆された CA 熱電対を用いた。

Fig.1 Schematic diagram of ion-softnitriding apparatus.

Fig.2 はイオン軟窒化処理の1サイクルを示す。昇温および窒化処理中において、試料の温度分布を均一にし、熱効率を高めるため、イオン衝撃時に発生する熱による加熱以外に発熱体による加熱も併用した。この方法は一般の発熱体を併用しない方法とは異なり、一定温度において広範囲のグロー電流密度とグロー電圧の組合わせを設定することができるので、それらの電氣的条件が窒化層の生成に及ぼ

Table 1 Chemical composition(wt%) and heat treatment of specimens.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Heat treatment
S15C	0.15	0.26	0.52	0.010	0.018	—	—	—	930°C A.C.
S48C	0.48	0.28	0.88	0.012	0.023	—	—	—	860°C A.C.
SCM3	0.35	0.20	0.74	0.012	0.019	0.99	0.15	—	850°C O.Q., 600°C O.Q.
SACM1	0.42	0.27	0.45	0.013	0.007	1.49	0.18	1.20	920°C O.Q., 700°C O.Q.

Fig.2 1 cycle of ion-softnitriding.

す影響を検討するときなどに極めて有利である。なお、窒化処理後はただちに炉を開き、試料を別に設けた冷却槽に投入して水冷した。水冷時の試料表面の冷却速度は $700^{\circ}\text{C}/\text{s}$ である。

III. 実験結果および考察

1. 標準処理条件

まずイオン軟窒化の本研究での標準処理条件を Table 2 のように設定し、各処理因子を1つずつ変えたときの窒化層に及ぼす影響を以下で検討した。表中、 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 2 : 1$ ($\text{C}_3\text{H}_8 : 1\%$) と記したのは、 N_2 , H_2 , C_3H_8 ガスの体積濃度がそれぞれ 66%, 33%, 1% であることを示している。グロー電流密度はグロー電流 (2 A) を試料と陰極治具の表面積の和 (0.174 m^2) で除して求めた。中村ら⁽¹¹⁾は被処理品

Table 2 Tentative standard condition of ion-softnitriding.

Gas ratio	$\text{N}_2 : \text{H}_2 = 2 : 1$ ($\text{C}_3\text{H}_8 : 1\%$)
Gas pressure (Pa (torr))	400 (3)
Current density (A/m^2)	11.5
Nitriding temp. ($^{\circ}\text{C}$)	550
Nitriding time (h)	6
Cooling method	Water quench

Fig.3 Hardness distribution curves of specimens ion-softnitrided under the tentative standard condition.

$\text{N}_2 : \text{H}_2 = 2 : 1$ ($\text{C}_3\text{H}_8 : 1\%$)
 $550^{\circ}\text{C} \times 6 \text{ h} \rightarrow \text{W.Q. } 400 \text{ Pa (3 torr)}$

Photo.1 Microstructures of specimens ion-softnitrided under the tentative standard condition.

の単位面積当りのガス流量が $0.07 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上ではガス流量の影響はほとんどないと報告しているが、本実験の値は $0.62 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、上記の条件に充分適合している。なお、標準処理条件での各試料の光学顕微鏡写真と断面硬さ分布をそれぞれ **Photo.1** と **Fig.3** に示した。

2. 雰囲気ガス組成が化合物層および拡散層に及ぼす影響

(1) 化合物層のX線回折

他の処理条件は Table 2 と同一で、ガス組成のみを変化させてイオン窒化またはイオン軟窒化した後、試料最表面の化合物層に生成した窒化物の同定をX線回折で行なった。そのうち代表的なガス組成における S15C の CoK α 線を用いたディフラクトメータ法によるX線回折図形を **Fig.4** に示した。図において窒化物量の大小はピーク強度の順番と必ずしも一致しないが、半定量的な比較は可能と

Fig.4 Effect of the C_3H_8 gas content in the atmosphere upon the X-ray diffraction pattern of the nitrided surface in S15C steel.

考えられる。S15C の場合、添加 C_3H_8 なしの通常のイオン窒化では、 N_2 ガス濃度が少ないと (33% 以下) はほとんど $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}(\text{fcc})$ の化合物層であったが、 N_2 ガス濃度が増加するにつれて $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\text{hcp})$ も生成された。また、 C_3H_8 を 0.5, 1% と添加していくにつれて $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ は増加し、 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ は減少した。特に C_3H_8 を 1% 添加した場合は、 N_2 ガス濃度が 33% 以上ではほとんど $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ は生成されなかった。なお、添加 C_3H_8 が 1% では Fe_3C もわずかに生成され、2% になると Fe_3C のピーク強度も増大するが、この傾向は他の試料でも同様であった。

次に S48C の場合、添加 C_3H_8 がなしまたは 0.5% のときは S15C よりも $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ が生成されやすかった。これは S48C の方が含有炭素量が多いので、C を固溶した $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ が生成されやすいためである。しかし添加 C_3H_8 が 1% では、S15C と S48C で $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ のピーク強度に大差はなかった。これは添加 C_3H_8 が 1% になると前述したように Fe_3C も生成されるということからわかるように、供給炭素量が大であるためと考えられる。また、SCM3 は S48C とほぼ類似の傾向にあった。

SACM1 の場合は C_3H_8 を添加しなくても $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ は比較的生成されやすかった。また、その回折線のピークはブロードにあらわれたが、これは非常に小さな窒化物の結晶中における微細分布および窒化鉄と地鉄の格子歪による⁽⁶⁾と推定される。

なお、すべての試料に共通して Fe_3O_4 のピークがあらわれ、最表面に $1 \mu\text{m}$ 以下の酸化層が確認されたが、これは窒化処理後ただちに炉を開いて水冷しているからである。ただし、炉冷した場合は Fe_3O_4 のピークは検出されなかった。

(2) 化合物層厚さおよび拡散層深さ

Fig.5 の実線は添加 C_3H_8 がなしおよび 1% のときの N_2 ガス濃度と 3% ナイタルの腐食で白色層として認められる化合物層の厚さとの関係を示している。なお、添加 C_3H_8 が 2% では 1% の場合よりも化合物層厚さはむしろ薄くなり、しかも前述したように Fe_3C が多く生成されるので、以下では添加 C_3H_8 がなしおよび 1% について検討する。図は添加 C_3H_8 がなしおよび 1% のどちらの場合も各試料とも N_2 ガス濃度がほぼ 50% のとき化合物層が最も厚くなることを示している。これは N_2 ガス濃度の増加とともに化合物層が厚くなるという従来のイオン窒化(添加 C_3H_8 なし)における研究⁽¹²⁾⁽¹³⁾と必ずしも一致しないが、それらの研究はイオン衝撃時に発生する熱のみで加熱し、発熱体による加熱は併用していない。しかし、本研究では発熱体による加熱も併用しており、しかもグロー電流密度は一定 (Table 2) としているため、グロー電圧(図の破線)は高 N_2 ガス濃度側でかなり低くなる。その結果、高 N_2 ガス濃度側では、イオンが金属表面に衝突する速度は低下し、化合物層も薄くなると考えられる。また、

Fig.5 Effect of gas composition upon the thickness of the compound layer.

Fig.6 Effect of gas composition upon the depth of the diffusion zone in S15C steel.

NH_4^+ ($j=1\sim5$), N_2H_2^+ などの分子イオンが窒素イオンに劣らずイオン窒化に重要な役割を果たすという研究⁽⁵⁾もあり、この説によれば N_2 ガス濃度が中程度のとき最も窒化されやすいことになり、本研究結果とよく一致する。

次に、S15Cを窒化処理後300°Cで1h時効して、 γ - Fe_4N 針状組織が認められる領域を拡散層と呼ぶことにし、ガス組成と拡散層深さの関係をFig.6に示した。拡散層深さはガス組成により大きな差はなく、ほぼ0.6~0.7 mmであった。

3. 全ガス圧が化合物層および拡散層の生成に及ぼす影響

Fig.7の実線は全ガス圧と化合物層厚さの関係を示しており、どの試料も全ガス圧が増加するにつれて化合物層は薄くなる傾向にある。ところで、ガス組成、グロー電流密度、窒化温度、窒化時間、冷却方法は同一(Table 2)なので、化合物層厚さに大きく影響する因子としてはグロー電圧が考えられる。すなわち、図に破線で示したように全ガス圧を増加させるとグロー電圧は低下し、イオンの衝突エネルギーも減少するため、化合物層は薄くなると考えられる。また、拡散層深さ(S15C)は全ガス圧の如何にかかわらず、ほぼ0.65 mmと一定であった。

Fig.7 Effect of gas pressure upon the thickness of the compound layer.

4. グロー電流密度、グロー電圧が化合物層および拡散層の生成に及ぼす影響

Fig.8の実線はグロー電流密度と化合物層厚さの関係を示しており、どの試料もグロー電流密度の増加とともに化合物層は厚くなっている。これはグロー電流密度が増加すると、衝突するイオン数も当然増加するわけであるが、図に破線で示したグロー電圧も同時に高くなるので、それらの相乗効果により化合物層が厚くなるのではないかと考えられる。

そこで、グロー電流密度とグロー電圧のどちらが化合物層の生成に大きく寄与するかを次のようにして調べた。前述したように(Fig.7)、全ガス圧およびグロー電流密度を

Fig.8 Effect of current density upon the thickness of the compound layer.

ある値に設定すると、グロー電圧は一意的に決定される。したがって、全ガス圧を一定とすると、グロー電流密度とグロー電圧の組み合わせを任意に設定することはできないので、Fig.9 にパラメータとして全ガス圧を変えることにより、グロー電流密度とグロー電圧の組み合わせを幾つか設定したとき、S48C の化合物層厚さ(図に数字で示した)がどのように変化するかを示した。グロー電流密度が増加しても(グロー電圧：一定)、化合物層はあまり厚くならないが、グロー電圧が増加すれば(グロー電流密度：一定)、化合物層は厚くなる傾向にある。いま、パラメータとしての全ガス圧の影響を除外すれば、図に示したグロー電流密度とグロー電圧の組み合わせの範囲内では、化合物層厚さにはグロー電圧の方が、グロー電流密度よりも大きな影響があると考えられる。

また、拡散層深さ(S15C)はグロー電流密度、グロー電圧の如何にかかわらず、ほぼ 0.65 mm と一定であった。前述したように、ガス組成、全ガス圧にも拡散層深さはほとんど影響を受けない。したがって、窒化温度および窒化時間が一定ならば、拡散層深さはほぼ一定になると考えられる。

Fig.9 Effect of current density and voltage upon the thickness of the compound layer in S48C steel.

IV. 結 言

S15C, S48C, SCM3, および SACM1 の各試料に対し、まずイオン軟窒化の本研究での標準処理条件を、ガス

比が $N_2:H_2=2:1$ (添加 $C_3H_8:1\%$)、全ガス圧が 400 Pa (3 torr)、グロー電流密度が $11.5 A/m^2$ と設定し、次いで各処理因子(ただし、窒化温度、窒化時間、冷却方法はそれぞれ $550^\circ C$, 6 h, 水冷と固定)が化合物層および拡散層の生成に及ぼす影響を検討した結果、次のような結論を得た。

(1) N_2 ガス濃度、全ガス圧、グロー電流密度を同一にして C_3H_8 を添加すると、 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ は生成されやすくなる。また、 C_3H_8 を 1% 以上添加すると Fe_3C も生成される。

(2) 添加 C_3H_8 濃度、全ガス圧、グロー電流密度を同一にして N_2 ガス濃度を変化させると、化合物層は N_2 ガス濃度がほぼ 50% のとき最も厚くなる。

(3) ガス組成、グロー電流密度を同一にして全ガス圧を増加させると、グロー電圧は低くなり、化合物層は薄くなる。

(4) ガス組成、全ガス圧を同一にしてグロー電流密度を増加させると、グロー電圧は高くなり、化合物層は厚くなる。

(5) 拡散層深さ(S15C)はガス組成、全ガス圧、グロー電流密度、グロー電圧の如何にかかわらず、ほぼ一定である。

終りに、本研究に対し御指導と御鞭撻を賜った京都大学工学部 田村今男教授に厚く感謝いたします。

文 献

- (1) H.Knüppel, K.Brotzmann und F.Eberhard: Stahl und Eisen, **78**(1958), 1871.
- (2) C.K.Jones and S.W.Martin: Metal Progr., **85**(1964), 94.
- (3) F.K.Naumann und G.Langenscheid: Arch. Eisenhüttenw., **36**(1965), 677.
- (4) A.U.Seybolt: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 769.
- (5) M.Hudis: J.Appl. Phys., **44**(1973), 1489.
- (6) 千早 正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎: 日本金属学会誌, **39**(1975), 156.
- (7) 藤原達雄, 渡辺敏幸: 日本金属学会会報, **16**(1977), 476.
- (8) K.Keller: Härtereitechn. Mitt., **26**(1971), 120.
- (9) B.Edenhofer: Heat Treatment of Metals, **1**(1974), 59.
- (10) 大槻太郎: 東芝レビュー, **24**(1969), 789.
- (11) 中村治夫, 太田正則, 米谷幹夫, 中村明義: 島津評論, **33**(1976), 31.
- (12) 曾根 匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, **41**(1977), 620.
- (13) 曾根 匠, 綱沢栄二, 山中久彦: 熱処理, **17**(1977), 151.