イオン窒化およびイオン軟窒化処理した鉄鋼の化合物層の比較*

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, Kōichi Imai, Satoshi Furuitsu and Satoru Kunise: The Comparison of the Compound Layers in Ion-nitrided and Ion-softnitrided Steels. The volume ratio of ϵ -Fe₂₋₃N phase to the sum of ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N phases in the compound layers in ion-nitrided and ion-softnitrided S15C, S48C, SCM3, and SACM1 steels were measured using the X-ray diffraction pattern. The microstructures of ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N and Fe₃C phases were observed by transmission electron microscopy and electron diffraction. The main results were as follows.

(1) The ratio of $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_{\gamma'})$ for ion-nitrided SACM1 steel was relatively large (about 0.4~0.7), but those for ion-nitrided SCM3, S48C, and S15C steels were less than 0.4, 0.25, and 0.15 respectively. Here c_ϵ and $c_{\gamma'}$ were the volume fractions of ϵ -Fe₂₋₃N phase and γ' -Fe₄N phase in the compound layer.

(2) The ratio of $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_{\gamma'})$ for ion-softnitrided steels were larger than those for ion-nitrided steels.

(3) When the nitriding temperature raised, the ratio of $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_{\gamma'})$ was increased.

(4) The hardness of the surface in ion-nitrided and ion-soft-nitrided steels generally increased with increase in the value of $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_{\gamma'})$.

(5) The shape and amount of ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N and Fe₃C phases in the compound layers were observed by transmission electron microscopy. Each phase was detected by the electron diffraction pattern.

(Received January 30, 1978)

I. 緒 言

著者らは先に⁽¹⁾イオン軟窒化における幾つかの処理因子(雰囲気ガス組成, 全ガス圧, グロー電流密度, グロー電圧)が窒化層の生成に及ぼす影響について, イオン窒化の場合と比較しつつ検討した。その結果, 窒化層のうち特に耐摩耗性^{(2)~(4)}, 耐焼付性, 耐食性などに大きく影響すると考えられる最表面部の化合物層の組成については, ガス組成に大きく依存することが見出された。しかしながら, ガス組成と化合物層の組成の関係の把握は半定量的なものであり, また従来の文献にも両者の関係が定量的に記述されていることはほとんどない。そこで, 本研究ではまず両者の関係を定量的に把握するため, 化合物層に生成される窒化鉄(稠密六方晶の ϵ -Fe₂₋₃Nおよび面心立方晶の γ' -Fe₄N)のうち ϵ -Fe₂₋₃Nの占める割合をX線回折図形よ

り求め, ガス組成との関係を検討した。さらに, 窒化温度が化合物層の組成に影響を及ぼすことも考えられるので, その点についても検討した。また, それらの結果と化合物層の硬さや電子顕微鏡による組織観察との比較検討を行なった。

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15mm, 高さ50mmの円柱状である。

処理装置は前報⁽¹⁾と同じものを使用した。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⁽⁵⁾したものを用いた。全ガス圧はピラニーおよびマク

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.

** 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2報)

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した CA 熱電対を用いた。

イオン軟窒化処理の 1 サイクルは前報⁽¹⁾と同様である。昇温および窒化処理中において、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。この方法を用いることにより、処理条件の如何にかかわらずグロー電流密度を一定に保つことなどができ、試料の温度分布も均一に保持することができる。なお、全ガス圧、グロー電流密度、窒化時間はそれぞれ 400 Pa (3 torr), 11.5 A/m², 6 h と一定にし、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て水冷した。水冷時の試料表面の冷却速度は 700°C/s である。

III. 実験結果および考察

1. 化合物層に生成される窒化鉄のうち ϵ -Fe₂₋₃N の占める割合

試料最表面の化合物層に生成される窒化鉄 (ϵ -Fe₂₋₃N および γ' -Fe₄N) のうち ϵ -Fe₂₋₃N の占める割合を以下に示す方法で X 線回折図形より求めた。

ディフラクトメータでの単一相試料の回折線の単位長さ当たりの積分強度 I は式 (1) で与えられる⁽⁶⁾。

$$I = (I_0 e^4 / m^2 c_0^4) (\lambda^3 A / 32 \pi r) (1/v^2) [|F|^2 p (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta] (e^{-2M} / 2\mu) \quad (1)$$

ただし、 I_0 : 入射ビームの強度、 e : 電子の電荷、 m : 電子の質量、 c_0 : 光速、 λ : 入射光線の波長、 r : ディフラクトメータ円の半径、 A : 入射ビームの断面積、 v : 単位格子の体積、 F : 構造因子、 p : 多重度因子、 θ : ブラッグ角、 e^{-2M} : 温度因子、 μ : 線吸収係数である。

ところで窒化処理により化合物層に生成される物質 (ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, Fe₃C, Fe₃O₄ など) はほとんど Fe 原子

で母格子が形成されており、それらの質量吸収係数⁽⁷⁾に大きな差はないと考えられる。そこで、 ϵ -Fe₂₋₃N と γ' -Fe₄N について、それぞれの特定の回折線のみに着目すれば、式 (1) は次のように拡張される⁽⁶⁾。

$$\left. \begin{aligned} I_\epsilon &= K R_\epsilon c_\epsilon / 2\mu_m \\ I_{\gamma'} &= K R_{\gamma'} c_{\gamma'} / 2\mu_m \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで、 $K: (I_0 e^4 / m^2 c_0^4) (\lambda^3 A / 32 \pi r)$

$$R: (1/v^2) [|F|^2 p (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta] (e^{-2M})$$

μ_m : 混合組織の線吸収係数

$c_\epsilon, c_{\gamma'}$: 各相の体積率

である。ところで、 K は回折物質の種類や量に無関係な定数なので、着目した回折ピークの積分強度を三角形近似法で求め、 $R_\epsilon, R_{\gamma'}$ を算出すれば、式 (2) から試料最表面の化合物層に生成される窒化鉄 (ϵ -Fe₂₋₃N および γ' -Fe₄N) のうち ϵ -Fe₂₋₃N の占める割合 $c_\epsilon / (c_\epsilon + c_{\gamma'})$ を求めることができる。

2. 雰囲気ガス組成と化合物層の $c_\epsilon / (c_\epsilon + c_{\gamma'})$

Fig.1 は窒化温度を 550°C と一定にしたとき添加 C₃H₈ がなし、0.5% および 1% の各場合について、N₂ ガス濃度が化合物層の $c_\epsilon / (c_\epsilon + c_{\gamma'})$ にどのような影響があるかを示すグラフである。ただし、 ϵ -Fe₂₋₃N については (100) および (101) 面に関して別個に求めた平均値を、 γ' -Fe₄N については (200) 面に関して求めた値を用いた。なお、 v を得るにあたり、格子定数を ϵ -Fe₂₋₃N は $a=2.745$, $c=4.415$, γ' -Fe₄N は $a=3.79$ とした。

さて図によれば、C₃H₈ なしの通常のイオン窒化の場合、 $c_\epsilon / (c_\epsilon + c_{\gamma'})$ の値は N₂ ガス濃度が増加するにつれて徐々に増加するものの、S15C では 0.15 以下、S48C では 0.25 以下、SCM3 では 0.4 以下と比較的低い値であり、 ϵ -Fe₂₋₃N よりも γ' -Fe₄N の方が生成されやすいことがわかる。ただし、SACM1 については $c_\epsilon / (c_\epsilon + c_{\gamma'})$ の値は

Fig.1 Effect of gas composition upon the volume ratio of ϵ -Fe₂₋₃N phase to the sum of ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N phases in the compound layer.

0.4~0.7 と比較的高く, C_3H_8 を添加しなくても $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ はかなり生成されることを示している. なお, S15C では N_2 ガス濃度が 25% 以下, S48C では N_2 ガス濃度が 10% 以下において, $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値は零, すなわち $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 単相の化合物層となる. 一方, C_3H_8 を 0.5% 添加したイオン軟窒化の場合は, C_3H_8 を添加しない場合よりも $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値は相対的に高くなり, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ は生成されやすくなる. さらに C_3H_8 を 1% 添加すると, 各試料とも N_2 ガス濃度が 33% 以上では, $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値が 0.9 以上となり, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ はほとんど生成されなくなる. ただし, C_3H_8 を 1% 添加した場合 Fe_3C もわずかに生成され, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ も C をかなり固溶していると考えられる. このように $N_2\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_8$ のガス組成を変えることにより, 化合物層の組成が大きく変化することがわかる. なお, 各試料とも X 線回折で同定された窒化物は窒化鉄のみであった.

3. 窒化温度と化合物層の $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$

Fig. 2 はガス組成を $N_2:H_2=2:1$ (添加 $C_3H_8:1\%$) すなわち, N_2, H_2, C_3H_8 ガスの体積濃度をそれぞれ 66%, 33%, 1% と同一にして, 窒化温度を変えることにより, 化合物層の $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ にどのような影響があるかを示している. S15

Fig. 2 Effect of nitriding temperature upon the volume ratio of $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ phase to the sum of $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ phases in the compound layer (Nitriding time: 6 h).

C および S48C の炭素鋼は窒化温度が高くなるにつれて, $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値は増加する. この理由は Fe-N-C 3 元系状態図⁽⁸⁾において上記の窒化温度域では, 温度が高くなるにつれて $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の固溶限が広がるため, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ が生成されやすくなるためと考えられる. また SCM3 および SACM1 では, 窒化温度が 450°C でもすでに $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値は 0.9 以上であり, 窒化温度により大きな差は生じない. なお, 窒化温度が 600°C では各試料とも $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値はほぼ 1 であり, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ はほとんど生成されない.

4. 化合物層の硬さと $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$

Fig. 3 は窒化温度を 550°C と一定にして, ガス組成を

Fig. 3 Effect of gas composition upon the hardness of the surface.

変えたときの表面硬さを示すグラフである. 微小ビッカース硬度計 (荷重 0.1 kg) の圧痕の深さは約 2.5 μm であるが, 各試料の化合物層厚さはいずれも 2.5 μm 以上なので, 本研究では表面硬さを化合物層の硬さと記することにする. 図は, ガス組成と化合物層に生成される窒化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ および $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) のうち $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の占める割合 $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ との関係を示す Fig. 1 と, 類似の傾向を示している. すなわち, N_2 ガス濃度を増加, あるいは C_3H_8 を添加していくことによって, 化合物層の硬さは増加するが, $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値も同様に増加している. 特に, C_3H_8 を 1% 添加した場合, N_2 ガス濃度が 33% 以上では, 化合物層の硬さは各試料とも本実験のなかでは最も高い値を示しているが, $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値も 0.9 以上という高い値を示している. これは化合物層の硬さが主に $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ により決定され, 比較的硬い $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の量が増減するに応じて, 化合物層の硬さも増減するためであると考えられる. ただし, $c_\epsilon/(c_\epsilon+c_\gamma)$ の値が同程度でも, 他の試料に比べて SACM1 の化合物層の硬さは高い値を示している. これは

Al など N との親和力の強い元素の周囲に選択的に N が集合することによる格子ひずみおよび微細な窒化物の存在によるすべり干渉のため⁽⁹⁾と考えられる。

また、Fig. 4 はガス組成を $N_2:H_2=2:1$ (添加 $C_3H_8:1\%$) と同一にして、窒化温度を変えたときの化合物層の硬さを示すグラフである。窒化温度が 550°C 以下における化合物層の硬さは、S15C および S48C の炭素鋼では窒化温度が高くなるにつれて増加しており、SCM3 および SACM1 では大きな差はない。これは窒化温度と $c_s/(c_s+c_f)$ の関係を示す Fig. 2 と類似の傾向にあり、化合物層の硬さは $c_s/(c_s+c_f)$ とよい対応関係に

Fig. 4 Effect of nitriding temperature upon the hardness of the surface (Nitriding time : 6 h).

Photo. 1 Electron micrographs of the the compound layers.

- (a) S15C $N_2:H_2=1:2$ (C_3H_8 : none)
 $550^\circ\text{C} \times 6\text{ h} \rightarrow \text{W.Q. } 400\text{ Pa (3 torr)}$
 (b) S48C $N_2:H_2=2:1$ ($C_3H_8:1\%$)
 $550^\circ\text{C} \times 6\text{ h} \rightarrow \text{W.Q. } 400\text{ Pa (3 torr)}$

ある。一方、窒化温度が 600°C では各試料とも $c_s/(c_s+c_f)$ の値はほぼ 1 と高いにもかかわらず、化合物層の硬さは低下しており、その傾向は特に SCM3 および SACM1 において顕著にみられる。これは窒化温度が高いことによる窒化物の粗大化および格子ひずみの解消⁽¹⁰⁾によるためと推定される。

5. 電子顕微鏡による化合物層の組織観察

Photo. 1 は (a) S15C を $N_2:H_2=1:2$ (添加 C_3H_8 : なし)、および (b) S48C を $N_2:H_2=2:1$ (添加 $C_3H_8:1\%$) で、それぞれ 550°C において処理したときの化合物層の二段レプリカ法による透過電子顕微鏡写真である。腐食液は硝酸ピクリン酸のメタノール溶液を使用した。写真中、(a) に X, Y, および (b) に X, Y, Z で示した個所と同様の形態を示す個所を薄膜法でそれぞれ電子線回折 (Photo. 2) したところ、X: $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, Y: $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, Z: Fe_3C であることが見出された。これにより、(a) では $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ よりも $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ の方が極めて多量に生成されること、(b) では逆に $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の方が $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ よりも極めて多量に生成され、 Fe_3C もわずかに生成されることが確認された。なお、化合物層に生成される窒化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ および $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) のうち $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の占める割合を示す $c_s/(c_s+c_f)$ の値は、(a) では 0.05 と小さく、(b) では 0.9 と大きく (Fig. 1), 上記の傾向とよく一致した。

X: $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$

Y: $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$

Z: Fe_3C

Photo. 2 Electron diffraction patterns of $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ and Fe_3C phases.

IV. 結 論

S15C, S48C, SCM3, および SACM1 の各試料に対し, 全ガス圧, グロー電流密度, 窒化時間, 冷却法をそれぞれ 400 Pa (3 torr), 11.5 A/m², 6 h, 水冷と同一にして, 雰囲気ガス組成および窒化温度を変化させてイオン窒化もしくはイオン軟窒化した後, 試料最表面の化合物層に生成される窒化鉄(ϵ -Fe₂₋₃N および γ' -Fe₄N)のうち ϵ -Fe₂₋₃N の占める割合 $c_{\epsilon}/(c_{\epsilon}+c_{\gamma'})$ を X線回折図形より求めた結果, 次の結論を得た.

(1) 550°C でイオン窒化して(添加 C₃H₈: なし), ϵ -Fe₂₋₃N が最も生成されやすい鋼種は SACM1 である. 次に, SCM3, S48C, S15C の順であるが, これらの $c_{\epsilon}/(c_{\epsilon}+c_{\gamma'})$ の値はそれぞれ 0.4, 0.25, 0.15 以下である.

(2) 550°C で C₃H₈ を添加してイオン軟窒化すると, イオン窒化の場合に比して ϵ -Fe₂₋₃N は生成されやすくなる. 特に, C₃H₈ を 1% 添加すると, N₂ ガス濃度が 33% 以上で各試料とも $c_{\epsilon}/(c_{\epsilon}+c_{\gamma'})$ の値は 0.9 以上となる.

(3) ガス組成を N₂: H₂=2:1(添加 C₃H₈: 1%) と同一にして, 窒化温度を高くすると, $c_{\epsilon}/(c_{\epsilon}+c_{\gamma'})$ の値は増加する.

(4) $c_{\epsilon}/(c_{\epsilon}+c_{\gamma'})$ の値が増減するに応じて, 化合物層の硬さも増減する傾向にある.

(5) $c_{\epsilon}/(c_{\epsilon}+c_{\gamma'})$ の値が低い試料, および高い試料の化

合物層の組織を電子顕微鏡で観察した. また, 電子線回折で ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, および Fe₃C の同定を行ない, 電子顕微鏡組織観察で認められるそれぞれの窒化鉄, 炭化鉄の形態との関連を明確にした.

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. また, 電子線回折を実施していただいた日本電子株式会社に感謝の意を表します.

文 献

- (1) 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 今井孝一, 古都 敏, 国瀬 悟: 日本金属学会誌, **42**(1978), 936.
- (2) 曾根 匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, **40**(1976), 908.
- (3) 曾根 匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, **41**(1977), 620.
- (4) 曾根 匠, 綱沢米二, 山中久彦: 熱処理, **17**(1977), 151.
- (5) 大槻太郎: 東芝レビュー, **24**(1969), 789.
- (6) カリティ, 松村源太郎訳: X線回折要論, アグネ, (1975), 392.
- (7) 辛島誠一: 放射線の金属学への応用, 日本金属学会, (1972), 36.
- (8) *Metallography Structures and Phase Diagrams*, Metals Handbook, vol. 8, ASM, (1973), 411.
- (9) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼と合金元素(上), 誠文堂新光社, (1966), 618.
- (10) 千早 正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎: 日本金属学会誌, **39**(1975), 156.

Al-10 wt% Zn 合金中の濃度ゆらぎの低温時効への影響*

太田陸奥雄** 山田益男** 金谷輝人***
飛田守孝** 榊原 精**

Mutsuo Ohta, Masuo Yamada, Teruto Kanadani, Moritaka Hida and Akira Sakakibara: Effects of the Fluctuation of Solute Concentration in Al-10 wt% Zn Alloy on Ageing at Lower Temperatures. Al-10 wt% Zn alloy was studied by measurements of electrical resistivity and X-ray small-angle scattering intensity and by transmission electron microscopy. Specimens were quenched from mainly 300°C (T_{Q1}) into lower quenching temperature (T_{Q2} , 110~230°C), maintained for various lengths of time at T_{Q2} , quenched into ice-water and aged isothermally at 0° or 40°C. Results obtained are: (1) When the specimen was maintained at T_{Q2} for a length of sufficient time and aged at relatively high temperature (e. g. 1 h at 125°C and aged at 40°C), a two-step increment of both resistivity and integrated intensity was recognized. (2) Each of the steps has the characteristics of the formation of G.P. zones by the spinodal decomposition. (3) The maximum resistivity ($\rho_{\max}$) changes with the maintenance period at T_{Q2} . It decreases at the beginning, then rises gradually through the minimum, and finally attains a constant value. (4) When $\rho_{\max}$ takes a minimum, the width of the size distribution of the G. P. zones estimated from the

** 岡山大学工学部 (School of Engineering, Okayama University, Okayama)

*** 岡山大学大学院, 現在: 岡山理科大学 (Graduate School, Okayama University, Okayama. Present address: Okayama College of Science, Okayama)

* 1973 年 10 月日本金属学会福岡大会, 1977 年 4 月東京大会および同年 10 月広島大会に一部発表