板面内で進行するこの破壊過程の連続的な観察をおこなった結果、次のような結論を得た。

この破壊は **Fig. 4** に図式的に示した各段階を経て全体の破断が完了する。

(1) 破断開始点間近になると交叉した巨視的な剪断変形集中帯が形成される。この剪断変形集中帯は大局的にこれと同方向に並んだ数多くのもっと幅の狭い剪断変形集中帯で構成されている。

(2) 巨視的な剪断変形集中帯が交叉した菱形の領域でボイドの形成・成長が促進される。交叉した巨視的な剪断変形集中帯内部のボイドを多く含んだ剪断変形集中帯に変形が集中しさらにボイドの形成・成長を促進するという変形の集中が加速度的に進行しボイドの著しく成長・凝集した領域が複数個出現する。

(3) これらの領域で成長したボイドが連結して複数個の小クラックが生じる。これが破断開始点である。

(4) これらの小クラックが連結して一つのセンタークラックとなる。

(5) センタークラックがクラックの進行に都合の良い剪断変形集中帯にボイドシートを形成しながらジグザグに伝

播する。

(6) センタークラック先端の剪断変形集中帯が試片端部に到達し、その部分が急激に口を開いて全体的な破断が完了する。

このように交叉する剪断変形集中帯の形成は破断開始点に至る臨界の段階であると共に剪断変形集中帯は破壊過程においても重要な役割を果している。

なお、銅丸棒の1軸引張変形による延性破壊過程との対比検討の結果、得られた結論は丸棒における延性破壊過程に対してもあてはまると考えられる。

終りに臨み、本報告を執筆するにあたり有益なご示唆ご討論を頂いた東京大学宇宙航空研究所 堀内 良教授、岸輝雄助教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 丹羽直毅, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **39**(1975), 635.
- (2) 丹羽直毅, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **40**(1976), 399.
- (3) H.C. Rogers: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 498.

鉄鋼のイオン軟窒化における拡散層および化合物層の生成速度について*

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 Kinetic Aspects of Diffusion Zone and Compound Layer Formed by Ion-softnitriding. The depth of the diffusion zone and the thickness of the compound layer of the ion-softnitrided S15C steel were investigated by optical microscopy by varying the nitriding temperature (450~600°C) and time (0.25~30 h). The main results were as follows.

(1) The growth rate of the diffusion zone followed the parabolic law. In the diffusion zone, the activation energy for diffusion of nitrogen was calculated to be 7.53×10^4 J/mol (1.80×10^4 cal/mol) by assuming the temperature dependency of the nitrogen concentration at the diffusion zone-compound layer interface.

(2) The concentration of the nitrogen at the top surface of the compound layer was concluded as 11.35 wt% which corresponded to that of the ζ -Fe₂N phase.

(3) The growth rate of the compound layer followed the linear law during the first 30 min, after which it approximately followed the parabolic law. In the compound layer, the activation energy for diffusion of nitrogen was calculated as 8.46×10^4 J/mol (2.02×10^4 cal/mol) by assuming the top surface nitrogen concentration to be 11.35 wt% which corresponded to the ζ -Fe₂N phase and the temperature dependency of the nitrogen concentration at the diffusion zone-compound layer interface.

(4) The diffusion coefficient of nitrogen in the compound layer was very small compared to that in the diffusion zone.

(Received April 25, 1978)

** 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3報)

I. 緒 言

著者らはすでに⁽¹⁾⁽²⁾イオン軟窒化における処理因子(ガス組成, 全ガス圧, グロー電流密度, グロー電圧)が最表面部の化合物層およびそれに続く拡散層から成る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も比較しながら詳細に検討してきた。ところで一方, イオン軟窒化の上記以外の重要な処理因子である窒化温度・時間と窒化層の生成速度がどのような関係にあるかということも極めて興味深い問題である。しかし, この問題について定量的に検討した研究は少ないようである。そこで本研究では, まず拡散層の生成速度について, 拡散層の化合物層との界面窒素濃度の温度依存性を考慮して検討し, 拡散層中のNの拡散係数を求めた。次に, 化合物層の生成速度については, 従来必ずしも明確にされていなかった化合物層の最表面窒素濃度を実験により決定するとともに, 化合物層の拡散層との界面窒素濃度および拡散層の化合物層との界面窒素濃度の温度依存性, さらに先に求めた拡散層中のNの拡散係数も考慮して検討し, 化合物層中のNの拡散係数を求めた。ただし, 化合物層においては, 窒化時間が短いあいだとそれ以降で生成速度に大きな差異が認められたので, この点についても検討した。

II. 試料および実験方法

実験に用いた試料はS15Cであり, Table 1にその化学成分と前処理を示した。試料の形状は $\phi 15 \times H50$ の円柱状である。ただし, 化合物層の最表面窒素濃度を決定する実験では純Ti棒(JIS: TB35C)の試料も使用した。

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

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Heat treatment
S15C	0.15	0.26	0.52	0.010	0.018	930°C A.C.

処理装置は前報⁽¹⁾と同じものを使用した。全ガス圧はマクラウド真空計で測定した。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サイクルをFig.1に示した。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, ガス比, 全ガス圧, グロー電流密度はそれぞれ $N_2:H_2=2:1$ (添加 $C_3H_8:1\text{ vol}\%$), 400 Pa (3 torr), 11.5 A/m^2 と一定にした。ただし, 化合物層の最表面窒素濃度を決定する実験については, グロー電流密度を 34.5 A/m^2 と高くした。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。

Fig.1 One cycle of ion-softnitriding.

III. 実験結果および考察

1. 拡散層の生成速度

窒化温度, 窒化時間を変えてイオン軟窒化し, ただちに水冷した後, 300°C で1h時効して γ' - Fe_4N 針状組織が認められる深さを拡散層深さ X_I と定義すれば, Fig.2に示したように, 各窒化温度における拡散層深さの2乗 X_I^2 と窒化時間 t の間には直線関係が成立していた。このことから, 拡散層の生成速度は放物線則に従うことがわかった。

一方, Fig.3は化合物層IIを形成しつつ窒素が拡散する場合における窒素の濃度分布の模式図である。いま拡散層

Fig.2 Relation between the square of the depth of the diffusion zone and nitriding time.

Fig.3 Schematic diagram of nitrogen concentration distribution.

I について着目し拡散方程式を解くと、任意の深さ X 、窒化時間 t における窒素の濃度 c は、拡散層中の窒素の拡散係数を D_I とし、試料の窒素の初濃度を零とすれば次式で与えられる。

$$c = c_{I, \infty} \{1 - \operatorname{erf}(k_I)\} \quad (1)$$

ただし、

$$\operatorname{erf}(k_I) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^{k_I} e^{-\eta^2} d\eta \quad (2)$$

$$k_I = X/2\sqrt{D_I t} \quad (3)$$

ここで、 $c_{I, \infty}$ は拡散層の化合物層との界面窒素濃度であり、 α -Fe の飽和窒素濃度として Fig. 4 の Fe-N 状態図⁽³⁾から求めることができる⁽⁴⁾。なお、 X 座標の原点は t とともに移動するが、その移動距離は拡散層深さに比べて充分無視できる。

Fig. 4 Iron-nitrogen phase diagram.

さて、前述したようにイオン軟窒化し、ただちに水冷した後、300°C で 1 h 時効して γ -Fe₄N 針状組織が認められる深さを拡散層深さ X_I と定義したので、Fig. 4 から 300°C 時効により過飽和に固溶した α -Fe から γ -Fe₄N が析出可能な限界窒素濃度を求めると 0.015 wt% であった。そこで、 $c = 0.015$ wt% となる X を拡散層深さ X_I とすれば、各窒化温度の $c_{I, \infty}$ に対し式 (1)、(2) より k_I は得られるので、その値を k_{I_0} とすれば式 (3) より

$$X_I^2 = (4k_{I_0}^2 D_I) t \quad (4)$$

となる。

したがって、Fig. 2 の各直線の傾きと式 (4) の $(4k_{I_0}^2 D_I)$ が等しいとけば、各窒化温度における拡散層中の N の拡散係数 D_I は容易に求まり、Fig. 5 のように Arrhenius の式で整理すると、拡散層中の N の拡散の活性化エネルギーは 7.53×10^4 J/mol (1.80×10^4 cal/mol) であった。これは α -Fe 中の N の拡散の活性化エネルギー $7.53 \sim 7.79 \times 10^4$ J/mol ($1.80 \sim 1.86 \times 10^4$ cal/mol)⁽⁵⁾ とよく一致しており、イオン軟窒化の場合も拡散層の生成速度は通常の α -Fe 中の N の拡散支配に従うと考えてよいことがわかった。このことは従来のイオン窒化に関して得られた知見⁽⁶⁾とは必ずしも一致しないが、これはそれらの研究では、より簡便

Fig. 5 Relation between the diffusion coefficient of nitrogen in the diffusion zone and the reciprocal of absolute temperature.

な近似式を採用しているためと考えられる。なお、前報⁽¹⁾で窒化温度、窒化時間を一定 (550°C, 6 h) にして、ガス組成、全ガス圧、グロー電流密度、グロー電圧を変えてイオン窒化もしくはイオン軟窒化したところ、拡散層深さはほぼ一定であることを確認している。

2. 化合物層の生成速度

(1) 化合物層の生成モデル

Fig. 6 に 450~600°C でイオン軟窒化したときの化合物層厚さ x_I と窒化時間 t の関係を両対数グラフで示した。ただし、窒化温度が 600°C の場合は 3% ナイタールの腐食で化合物層に続いて 7~8 μ m の白色層が認められた。そこで、化合物層を除去して X 線回折を行なうとオーステナイトが同定されたので、この層の厚さは化合物層厚さに含まれていない。ちなみにイオン軟窒化後の冷却方法は水冷であり、Fe-N の共析組成におけるオーステナイトの Ms 点⁽⁷⁾は 0°C 以下である。図から窒化時間が 0~0.5 h では化合物層厚さ x_I と窒化時間 t の間に 1 次則が成立し、0.5 h 以上ではほぼ放物線則が成立することがわかった。これは試料表面に窒化鉄が一旦生成されれば、化合物層 II の生成は表面反応支配から拡散支配に移行することを示している。

いま、化合物層厚さ x_I は化合物層中の窒素の拡散係数を D_I としたとき

$$x_I = 2k_I \sqrt{D_I t} \quad (5)$$

という放物線則に従うと仮定し、Fig. 3 のように試料表面からの距離を x として拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (0 < x < x_I) \quad (6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (x > x_I) \quad (7)$$

を次の初期ないし境界条件

$$c = c_0 \quad (x > 0, t = 0) \quad (8)$$

$$c = c_s \quad (x = 0, t > 0) \quad (9)$$

$$c = c_{I, \infty} \quad (x = x_I - 0) \quad (10)$$

Fig.6 Effect of nitriding time upon the thickness of the compound layer.

$$c = c_{I,I} \quad (x = x_I + 0) \quad (11)$$

および

$$\left[c_{I,I} - c_{I,I} \right] dx_I = -D_I \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x_{II}=0} + D_I \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x_{II}+0} \quad (12)$$

のもとで解くと

$$\frac{c_{I,I} - c_{I,I}}{\sqrt{\pi k_I \text{erf}(k_I)}} \exp(-k_I^2) = \frac{(c_{I,I} - c_0) \exp(-k_I^2)}{\sqrt{\pi \phi k_I \{1 - \text{erf}(k_I \sqrt{\phi})\}}} \quad (13)$$

となる⁽⁸⁾.

ここで、 ϕ は化合物層と拡散層の拡散係数の比 D_I/D_I であり、上式から ϕ を求めれば前述 (Fig.5) の D_I から D_I を知ることができる。

(2) 境界窒素濃度の決定

さて、 ϕ を求めるにあたり、まず化合物層の最表面窒素濃度 c_s を次のようにして求めた。陰極支持台に S15C と純 Ti (JIS : TB 35 C) の試料を Fig.7 に示したようにセットし、比較的高いグロー電流密度 (34.5 A/m²) でイオン軟窒化し、水冷した後、純 Ti の試料側面を X 線回折した。その結果、Fig.8 に示したように ζ -Fe₂N のピークが同定された (Ti の窒化物は同定されなかった)。これは S15C 試料へのグロー放電によるスパッタリング作用のため、スパッタされた Fe ないし窒化鉄が純 Ti 試料に ζ -Fe₂N と

Fig.7 Setting position of pure titanium and S15C steel.

Fig.8 X-ray diffraction pattern obtained from the surface of pure titanium which was ion-softnitrided near S15C steel.

して付着したことによると考えられる。したがって、 c_s には ζ -Fe₂N に相当する窒素濃度 11.35 wt% を仮定した。ただし、S15C 試料を同時に X 線回折したところ、 ζ -Fe₂N のピークは同定されなかったことから (ϵ -Fe₂₋₃N および γ' -Fe₄N のピークは同定された)、 ζ -Fe₂N は S15C 試料表面では N を試料中に拡散しつつ、低濃度の窒化鉄である ϵ -Fe₂₋₃N や γ' -Fe₄N になると考えられる。また S15C 試料から Ti ないしその化合物は同定されなかった。これは Ti が Fe に比べてスパッタリングされにくい⁽⁹⁾ ためと考えられる。

一方、化合物層の拡散層との界面窒素濃度 $c_{I,I}$ については次のようにして求めた。前報⁽²⁾で述べたように S15C の化合物層に生成される窒化鉄は、各窒化温度とも ϵ -Fe₂₋₃N と γ' -Fe₄N の 2 相から成っている。したがって、 $c_{I,I}$ は各窒化温度とも γ' -Fe₄N の最大固溶窒素濃度⁽¹⁰⁾ を仮定した。また拡散層の化合物層との界面窒素濃度 $c_{I,I}$ については、前述の D_I を求めたときに使用した値をそのまま用いた。試料の窒素の初濃度 c_0 も D_I を求めたときと同様に零とした。

(3) 化合物層中の N の拡散係数

さて、式 (5) および $\phi = D_I/D_I$ から

$$x_{II}^2 = (4k_I^2 \phi D_I) t \quad (14)$$

となる。一方、Fig.9 は Fig.6 を x_{II}^2 と t の関係にプロットしなおした図である。前述したように t が 0.5 h 以上ではほぼ放物線則が成立するが、図でも x_{II}^2 と t の間にはほぼ直線関係が成立している。そこで、図の各直線の傾きと式 (14) の $(4k_I^2 \phi D_I)$ が等しいとおいた式に、Fig.5 の D_I の値を代入すれば、 $k_I \sqrt{\phi}$ は容易に算出できる。この値を式 (13) に代入し、左辺と右辺が一致するときの k_I を求め、上で算出した $k_I \sqrt{\phi}$ と比較すれば ϕ が得られる。窒化温度が 450, 500, 550, 600°C のときの ϕ の値はそれぞれ (3.73, 5.24, 5.47, 7.05) $\times 10^{-4}$ であり、化合物層中の N の拡散係数 D_I は拡散層中のそれ (D_I) に比してかなり低い値を示すことがわかった。Fig.10 は化合物層中の N の拡散係数

Fig. 9 Relation between the square of the thickness of the compound layer and nitriding time.

Fig. 10 Relation between the diffusion coefficient of nitrogen in the compound layer and the reciprocal of absolute temperature.

D_{II} と窒化温度を Arrhenius の式で整理した図である。図から化合物層中の N の拡散の活性化エネルギーは 8.46×10^4 J/mol (2.02×10^4 cal/mol) であることがわかった。

IV. 結 言

S15C の試料をガス比, 全ガス圧, グロー電流密度, 冷却方法をそれぞれ $N_2 : H_2 = 2 : 1$ (添加 $C_3H_8 : 1\%$), 400 Pa (3 torr), 11.5 A/m², 水冷と同一にし, 窒化温度, 窒化時間を変化させて ($450 \sim 600^\circ\text{C}$, $0.25 \sim 30$ h) イオン軟窒化した後, 拡散層および化合物層の生成速度について検討した結果, 次の結論を得た。

(1) 拡散層の生成速度は放物線則に従う。拡散層の化合

物層との界面窒素濃度の温度依存性を考慮して得られた拡散層中の N の拡散の活性化エネルギーは 7.53×10^4 J/mol (1.80×10^4 cal/mol) であり, α -Fe 中の N のそれとよく一致した。

(2) S15C 試料へのグロー放電によるスパッタリングで, S15C 試料の近傍に同時にセットした純 Ti 試料から ζ -Fe₂N のピークが X 線回折により同定された。このことから, S15C 試料の最表面窒素濃度は ζ -Fe₂N に相当する 11.35 wt% と考えられた。ただし, S15C 試料表面では窒化鉄は ϵ -Fe₂₋₃N および γ' -Fe₄N しか同定されなかった。したがって, ζ -Fe₂N は, S15C 試料に対しては, 試料表面に付着後, ただちに N を試料内部に拡散しつつ, 低濃度の窒化鉄である ϵ -Fe₂₋₃N や γ' -Fe₄N になると考えられた。

(3) 化合物層の生成速度は, 窒化時間が 0.5 h 以下では 1 次則が成立し, 表面反応支配である。しかし, 0.5 h 以上になるとほぼ放物線則が成立する。化合物層の最表面窒素濃度を ζ -Fe₂N に相当する 11.35 wt% とし, 化合物層の拡散層との界面窒素濃度および拡散層の化合物層との界面窒素濃度の温度依存性, さらに拡散層中の N の拡散係数を考慮して得られた化合物層中の N の拡散の活性化エネルギーは 8.46×10^4 J/mol (2.02×10^4 cal/mol) を示した。

(4) 化合物層中の N の拡散係数は, 拡散層中のそれに比べて極めて小さく, その比は $3.73 \sim 7.05 \times 10^{-4}$ を示した。

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。

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) 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), 942.
- (3) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), 673.
- (4) 笛木和雄: 日本金属学会会報, **14**(1975), 125.
- (5) 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), 593.
- (6) たとえば山中久彦: イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1976), 126.
- (7) 今井勇之進: 日本金属学会会報, **11**(1972), 503.
- (8) C. Wagner: quoted by W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Academic Press, New York, (1952), 69.
- (9) 玉川 元編: 放電, 実験物理学講座 19, 共立出版, (1975), 26.
- (10) たとえば大和久重編: 無公害熱処理技術, 工業調査会, (1973), 19.