日本金属学会誌 第 49 巻 第 6 号 (1985) 445-450

焼結 Cr 鋼のガス窒化と摩耗特性

上月秀徳* 秋山敏彦** 沖 幸男**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 6 (1985), pp. 445-450

Gas-Nitriding and Wear Characteristics of Sintered Cr Steels

Hidenori Kohzuki*, Toshihiko Akiyama** and Sachio Oki**

Sintered Cr steels containing 1 and 3 mass%Cr were prepared from mixtures of atomized Fe-Cr alloy powder and graphite powder, by compacting and sintering at 1523 K for 3.6 ks in vacuum. Specimens were nitrided at 773 K for 3.6 ks in an ammonia gas atmosphere.

The properties of the nitrided layer were investigated by electron probe microanalysis, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and microvickers hardness testing etc, and the wear characteristics were studied by Ohgoshi type micro-wear testing without lubricant.

Results obtained are summarized as follows.

(1) Compound layers were formed not only on the surface but on the inner surface of pores and at grain boundaries connecting with pores. It was found by X-ray diffraction that these compounds were ϵ -Fe_{2.3}N phases.

(2) Fine precipitates were observed in the diffusion zones of sintered 1 and 3 mass%Cr steels by transmission electron microscopy, and were identified with CrN particles by electron diffraction.

(3) By nitriding, the wear resistance of the sintered Cr steel was improved remarkably. But the wear resistance was aggravated by spalling of the compound layer formed on the surface, therefore, it is desirable to remove the surface compound layer, in order to have the good wear resistance.

(4) In case of removing the surface compound layer, the wear rate of the nitrided specimen of the sintered 1 mass%Cr steel was nearly equivalent to that of the sintered 3 mass%Cr steel, so it is considered that the Cr content of the sintered Cr steel for nitriding with an ammonia gas must be about 1 mass%.

(Received October 31, 1984)

Keywords : sintered chromium steel, gas-nitriding, wear resistance, wear characteristic, iron nitride, chromium nitride

I. 結 言

窒化は代表的な表面硬化処理の一つであり、溶製鋼に關しては古くから摩耗特性や疲労特性に及ぼす窒化の影響について多くの研究があり、その効果が認められている。そしてその処理方法としてもガス窒化、塩浴室化、イオン窒化などの種々の方法がある。しかし焼結鋼の窒化に関する研究⁽¹⁾⁽²⁾は比較的少なく、基礎的な検討はあまり行われていない。

焼結鋼に窒化を施す方法としては、塩浴室化の場合処理後の溶除去の点で問題がある⁽³⁾ため、ガス窒化あるいはイオン窒化が適当と考えられる。

イオン窒化の場合、窒化反応は主として被処理材の表面のみで行われるため、同一の処理時間では溶製鋼と焼結鋼の窒化層の硬度分布にはあまり差異がない⁽⁴⁾。ガス窒化の場合には反応に寄与する素素が少なく、溶製鋼では処理時

間が非常に長いという問題がある⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし焼結鋼には表面に連なった多くの微細な空隙が存在するため、溶製鋼と比較してその処理時間を著しく短縮できる⁽⁷⁾。その反面、空隙のまわりにも化合物層が形成され、窒化層の内部にも化合物層が存在するという溶製鋼には見られない焼結鋼特有の窒化層が得られる⁽⁷⁾。このような窒化層を有する焼結鋼の摩耗特性についてはほとんど報告がない。

そこで窒化用鋼として重要な添加元素の一つである Cr を添加した焼結鋼に NH₃ ガスによる窒化を施し、その窒化層の状態を調べるとともに摩耗特性について検討した。

なお、焼結 Cr 鋼の窒化層の硬さは、Cr 含有量を増すにつれて上昇するが、ほぼ 3 mass%Cr で最高の硬さになる⁽⁷⁾。このため Cr 含有量は最高硬さの窒化層が得られる 3 mass%Cr とそれよりも硬さは低いが、溶製窒化用鋼の Cr 含有量に相当する 1 mass%Cr を使用した。

* 兵庫県機械金属工業指導所 (Metal Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Miki)

** 姫路工業大学金属材料工学科 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

II. 実験方法

使用した粉末は 1 mass%Cr, 3 mass%Cr を含有する合金噴霧粉と天然黒鉛粉である。試験片はステアリン酸亜鉛による金型潤滑により 588 MPa で大きさ 40 mm×10 mm×5 mm に加圧成形し、真空中(〜13.3 Pa)で 1523 K, 3.6 ks 焼結した。焼結後の化学組成を Table 1 に示す。

窒化の前処理として, Ar ガス中で 1053 K, 1.8 ks オーステナイト化後油冷の焼入れを施した。その後表面をエメリーパーで #1000 まで研磨し, アセトンで脱脂洗浄後窒化を施した。

Table 1 Chemical composition of specimens.
(mass%)

Sintered steels	C	Si	Cr
1%Cr	0.55	0.21	1.14
3%Cr	0.55	0.49	3.25

窒化は NH_3 ガス気流中において 773 K で 3.6 ks 行い、窒化後は油冷した。処理中 NH_3 ガスの解離度を 30% に保つように NH_3 ガス流量を調節した。

窒化層の状態は光学顕微鏡, EPMA, 電子顕微鏡, マイクロビッカース硬度計(荷重 0.49 N)で調べた。また X 線回折(管電圧 40 kV, 管電流 20 mA, $\text{CuK}\alpha$ 線, モノクロメータ付)により生成相の同定を行った。

摩耗試験は大越式摩耗試験機で行い, 相手回転試験片としては焼入れ焼もどした S 45 C (Hrc 27) を用いた。試験条件は乾燥摩擦で最終荷重 20.8 N (2.12 kgf) すべり距離 200 m 一定とし, すべり速度を $0.1 \sim 2.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の間で変化させて比摩耗量を測定した。なお摩耗試験片はアセトンで脱脂後, 相手回転試験片は一定条件で砥石で研削しアセトンで脱脂後摩耗試験に供した。

III. 実験結果および考察

1. 窒化層について

得られた窒化層の断面および表面より 10 μm 研磨除去(表面化合物層の厚さは 1%Cr 鋼で約 8 μm , 3%Cr 鋼で約

Fig.1 Secondary electron images and results of line analysis of NK on nitrided layer of sintered 3 mass% Cr steel. (A) Line analyzed position, (B) NK, (C) surface compound layer, (D) compound layer on inner surface of pore and (E) compound layer on grain boundary.

4 μm) した面について SEM 観察と窒素の線分析を行った。その結果, 1%Cr 鋼, 3%Cr 鋼とも窒化層の形態は同一であったので, 3%Cr 鋼の例を Fig.1 に示す。Fig.1 (a) は窒化層の断面であり, Fig.1 (b) は表面から 10 μm 研磨除去した面後述の X 線回折を行った面と同一の部分である。表面および空隙のまわりとそれに連なる粒界に沿って層が形成されており, その部分で窒素濃度が高くなっている。このことから, これらの層は化合物層と考えられ, 窒化反応が表面だけでなく空隙内でも起ったことを示すとともに窒素が粒界に沿って浸透したことを示している。

これらの化合物層を同定するため, 処理のままおよび表面より 10 μm 研磨除去した面について X 線回折で調べた。その結果を Fig.2 に示す。処理のままの状態では $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ のピークと Fe_3O_4 の弱いピークが認められ, 表面下 10 μm で $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ と $\alpha\text{-Fe}$ のピークが観察されたが, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ のピークは検出されなかった。このことから表面および空隙のまわりの化合物層はいずれも $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ であると考えられる。なお $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ のピークが認められなかったのは, その生成量が少ないためと考えられ, 表面および空隙のまわりの化合物層の近傍にわずかに生成されていると考えられる。また Fe_3O_4 は, 窒化処理後の油冷時に瞬間的に空気中に入るため, その際生成したものであり, 窒化反応に対する影響はないと考えられる。

Fig.2 X-ray diffraction patterns obtained from sintered Cr steels after nitriding.

表面と空隙のまわりの $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ の各ピークからその格子定数を求め, Paranjpe ら⁽⁸⁾の求めた格子定数と窒素濃度の関係から表面の $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ と空隙のまわりの $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ の窒素濃度の推定を行った。その結果, 表面の $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ の窒素濃度は約 30 at%, 空隙のまわりの $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ で約 25 at% と推定された。

また 3%Cr 鋼と 1%Cr 鋼ではピーク幅が異なり, 3%Cr

鋼のピーク幅がよりブロードである。これは Cr 窒化物の微細な粒子の分散に起因するものと考えられ⁽⁹⁾、3%Cr 鋼のピーク幅がよりブロードなのは Cr 窒化物の生成量がより多いためと考えられる。Cr 窒化物の生成については後述する。

窒素の侵入深さを調べるため EPMA により窒素の線分析を行った。本試験片では化合物層が拡散層中の空隙のまわりにも存在するので、拡散層の窒素濃度を平均化するために 0.5 mm 幅で線分析を行った。その結果を Fig.3[†]に示した。1%Cr 鋼と 3%Cr 鋼では窒素の侵入深さが異なっている。すなわち 3%Cr 鋼では表面から約 60 μm で窒素濃度が 0 レベルに達しているのに対し、1%Cr 鋼では表面から 100 μm でも窒素濃度がわずかに 0 レベルよりも高く、3%Cr 鋼の窒素の侵入深さは 1%Cr 鋼よりも浅い。Cr 濃度が高いほど窒素の侵入深さが小さくなるのは溶製鋼の窒化でも認められ⁽⁶⁾、窒素が Cr 窒化物の生成に費やされるとともに $\alpha\text{-Fe}$ への窒素固溶量が減少するためであり⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、その結果窒素の侵入深さが 3%Cr 鋼と 1%Cr 鋼で異なったものと考えられる。

Fig.3 Results of line analysis of NK on sintered Cr steels after nitriding.

Fig.4 に窒化層の硬度分布を示す。なお後述の摩耗試験の比較材に使用した 3%Cr 鋼の焼入材の硬さも同時に示した。また最表面および表面より 0.01 mm の位置の硬さは窒化処理後軽くバフ研摩および表面より 0.01 mm 研摩除去し、表面より直接測定した値である。表面硬さは 3%Cr 鋼では Hv 892, 1%Cr 鋼で Hv 843 とかなり高い硬さが得られている。化合物層と拡散層の硬さは 3%Cr 鋼の方が 1%Cr 鋼より全体的に高いが、硬化層は浅く、硬度分

Fig.4 Hardness distribution curves of sintered Cr steels, nitrided and quenched from 1153 K.

Fig.5 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of CrN particles taken from sintered 3 mass%Cr steel after nitriding.

布曲線の勾配が急であり、窒素の濃度分布と対応している。

一般に Cr などの窒化物形成元素が存在する場合、これらの窒化物の生成が窒化層の硬化に寄与と言われている⁽¹⁰⁾。Cr 窒化物の存在は X 線回折では確認できなかった。ピクリン酸飽和アルコール+塩酸溶液で腐食した抽出レプリカにより電子顕微鏡で観察した。3%Cr 鋼の結果を Fig.5 に示す。拡散層中に微細な粒子が多数観察され、これらの粒子について電子線回折で調べた結果、CrN と同定された。また Fig.5 より CrN は表面化合物層直下の拡散層に多く存在するのが認められる。

† Fig.3 の縦軸の窒素濃度目盛は表面の NK 線最高強度を X 線回折の結果から求めた表面の $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ の窒素濃度 30 at% (9.7 mass%) とし、試験片断面の中央部の NK 線強度を 0 レベルとし、この間を等分したものである。

2. 耐摩耗性に対する窒化の効果

窒化による耐摩耗性の改善効果を検討するため、3%Cr 鋼について窒化材と焼入材 (1053 K, 1.8 ks オーステナイト化後油冷) および焼入れ焼もどし材 (1053 K, 1.8 ks オーステナイト化後油冷し, 773 K, 3.6 ks 焼もどし後油冷) について摩耗試験を行った。その結果を Fig. 6 に示す。なお窒化材は表面化合物層を除去したものである。

焼入れ焼もどし材と比較した場合、いずれのすべり速度でも窒化材の比摩耗量が少なく、窒化による著しい耐摩耗性の改善が認められる。一方焼入材と比較した場合、 $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の低速域では焼入材の方がよく、それ以上の高速域では窒化材が優れている。

焼入材と窒化材の摩耗特性の相違について検討するため摩耗痕中央部の硬さを測定し、摩耗試験前後の硬さの変化を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。なお窒化材の硬さは内部にいくにしたがって低下しているため、窒化材の試験前の硬さは摩耗痕中央部の深さから Fig. 4 の硬度分布曲線より求めた。

Fig. 6 Comparison with wear rate of sintered 3 mass%Cr steels, nitrided, quenched and tempered after quenching.

Fig. 7 Variation of hardness on sintered 3 mass%Cr steels, nitrided and quenched after wear testing. (H_0 : Hardness before wear testing. H : Hardness after wear testing)

Fig. 8 Secondary electron images showing cross sections of wear impressions on sintered 3 mass%Cr steels. (a) Quenched (sliding speed $1.37 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) and (b) nitrided (sliding speed $1.14 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

その結果、窒化材については摩耗試験前後での硬さの変化は認められないが、焼入材ではいずれのすべり速度でも軟化を生じ、すべり速度の増大につれその軟化が著しい。また摩耗痕断面について観察した結果、焼入材は低速域では塑性流動は認められないが、 $0.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の高速域では Fig. 8 に示すような塑性流動を生じている。一方窒化材にはいずれのすべり速度でも塑性流動は認められなかった。

以上のことから、焼入材は摩擦熱による焼もどし効果のため軟化を生じ、特に高速域になるほどその効果が大きい。そのため、高速域での摩耗が増大したものと考えられる。これに対して窒化材では、本実験でも確認した CrN などの硬い窒化物の生成が硬化に寄与しているため、摩擦熱による軟化を生じにくく⁽¹²⁾ 高速域での耐摩耗性に優れていると考えられる。なお $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の低速域での窒化材と焼入材の耐摩耗性の違いは、両者の摩耗機構の相違によるものと考えられる。すなわち焼入材では機械的破壊摩耗域⁽¹³⁾ と呼ばれている比摩耗量の極大値を示すすべり速度は $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 付近であり、それより低速側では酸化摩耗域⁽¹³⁾ と呼ばれている領域に属している。一方窒化材においては $0.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で比摩耗量が極大値となり、機械的破壊摩耗域に属しているためと考えられる。

3. 摩耗特性に及ぼす化合物層の影響

表面化合物層の摩耗特性に及ぼす影響を検討するため、窒化処理のままで摩耗試験を行ったが、その際表面に生成した Fe_3O_4 層をも含んだ摩耗試験である。しかし EPMA による酸素分析の結果、この Fe_3O_4 層の厚さは $1 \mu\text{m}$ 以下と考えられる。これに対して本実験での摩耗痕の深さは、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲にあり、 Fe_3O_4 層の厚さに比べて十分に深い。このため Fe_3O_4 層の摩耗に対する影響は摩耗のごく初期のみと思われ、その影響は無視できると考えられる。

Fig. 9 に 1%Cr 鋼と 3%Cr 鋼の窒化層の摩耗速度特性曲線を示す。1%Cr 鋼、3%Cr 鋼とも表面化合物層を除去した場合 (空隙のまわりの化合物層は存在している) には、両者とも摩耗速度特性は同一の傾向を示し、その比摩耗量もいずれのすべり速度でもほぼ同じである。しかし表面化合物層が存在する場合には、1%Cr 鋼では比摩耗量がいずれのすべり速度でも増大し、3%Cr 鋼では $1.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下

Fig.9 Effect of surface compound layer on wear rate of nitrided specimens of sintered Cr steels.

Fig.10 Secondary electron image of area of spalled surface compound layer of sintered 1 mass%Cr steel by rubbing.

のすべり速度では減少しており、両者での表面化合物層の耐摩耗性に対する効果は異なっている。

このことを検討するためそれぞれの摩耗痕を観察した結果、3%Cr 鋼では表面化合物層の剝離は認められなかったが、1%Cr 鋼では Fig.10 に示すようにいずれのすべり速度でも表面化合物層の剝離が認められた。この表面化合物層の剝離により摩耗量が増大するのはタフトライド処理材などでも報告⁽¹⁴⁾されている。そして1%Cr 鋼の場合、この表面化合物層の剝離により比摩耗量が増大したのは、Fig.10 (b) の剝離部をも含めて摩耗痕幅を測定したため、1つは見掛け上の摩耗痕幅が大きくなったことおよび剝離した表面化合物層が研磨材として作用したことなどによると考えられる。しかし1%Cr 鋼の表面化合物層が剝離した原因については、本実験では明らかにできなかった。

1%Cr 鋼、3%Cr 鋼とも表面化合物層が存在すると機械的破壊摩耗域と呼ばれている比摩耗量が極大値を示すすべり速度は $0.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 付近にあるが、表面化合物層を除去した場合にはその位置が低速側に移行し $0.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 付近となり、表面化合物層の有無により摩耗速度特性は変化している。Fig.9 に示した摩耗痕深さからわかるように、本実験では表面化合物層のみでの摩耗試験ではなく拡散層を含んだ摩耗試験である。しかし実験条件の相違は表面化合物層の有無だけであるから、この摩耗速度特性の変化は表面化合物層の影響によるものと考えられる。

表面化合物層の有無による摩耗速度特性の変化は、溶製

Fig.11 Secondary electron images of micro-cracks produced in compound layer formed on inner surface of pores by rubbing. (a) Rubbed surface, (b) NK X-ray image and (c) cross section of wear impression.

鋼のイオン窒化の場合にも報告⁽¹⁵⁾されている。その場合表面化合物層が存在すると比摩耗量が極大値を示すすべり速度は低速側に移行している⁽¹⁵⁾。しかし本実験においては表面化合物層が存在するとその位置は高速側に移行した。この相違は、焼結鋼と溶製鋼の違いあるいは窒化法の違いに起因しているのではないかと考えられるが、本実験では明らかにすることはできなかった。

空隙のまわりの化合物層には摩擦により Fig.11 に示すような微細なクラックを生ずる場合がある。しかし炭化物分散粒子などと同様凝着抑制による耐摩耗性の改善効果⁽¹⁶⁾のあることも考えられるが、本実験ではその効果を確認することはできず、今後さらに検討する必要がある。

溶製鋼のイオン窒化の場合などには表面化合物層の存在が耐摩耗性の向上に寄与するとの報告⁽¹⁷⁾があり、本実験においても3%Cr 鋼の場合のように表面化合物層が剝離しなければ耐摩耗性の向上に寄与しているのが認められた。しかし1%Cr 鋼の場合のように表面化合物層が剝離すれば逆効果となるため、実用的にはガス窒化を施した焼結Cr 鋼に対しては表面化合物層を除去することが望ましいと考える。そして表面化合物層を除去した場合には、前述したように1%Cr 鋼と3%Cr 鋼とでの比摩耗量には大差がないため、Cr 含有量は1 mass% 程度でよいと考えられる。

IV. 結 言

焼結 Cr 鋼について NH_3 ガスによる窒化を施し、その窒化層の状態と摩耗特性について検討した結果は次のとおりである。

(1) 表面および空隙のまわりに生成した化合物層はいずれも $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ であり、その窒素濃度は表面の化合物層で約 30 at%，空隙のまわりの化合物層で約 25 at% と推定された。

(2) 焼結 Cr 鋼をガス窒化した場合、拡散層中に微細な析出物が認められ、この析出物は電子線回折により CrN と同定された。そしてこの CrN が拡散層の硬化に寄与しているものと考えられる。

(3) 焼結 Cr 鋼にガス窒化を施すことにより耐摩耗性は向上し、焼入材との比較では $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の高速側で窒化材の耐摩耗性が優れている。これは焼入材が摩擦熱により軟化するのに対して窒化材の耐軟化性が優れているためと考えられる。

(4) 焼結 Cr 鋼のガス窒化層においても表面化合物層の有無により摩耗特性は異なる。また表面化合物層は摩擦により剝離を生ずることがあり、剝離した場合には窒化層の耐摩耗性を悪くする。このため表面化合物層を除去することが望ましい。

(5) 表面化合物層を除去した場合、1%Cr 鋼と 3%Cr 鋼では比摩耗量に大差はないため、Cr 含有量は 1 mass% 程度でよいと考える。

終りに本研究に対して御指導と御鞭撻を賜った大阪大学工学部 庄司啓一郎教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) 浅見淳一, 竹内栄一: 日本金属学会講演概要, (1978・4月), 222.
- (2) E. Taylor: Met. Engng. Quart., (1971), 12.
- (3) 西山 宏: 熱処理, **11** (1971), 201.
- (4) 竹内栄一, 浅見淳一: 熱処理, **18** (1978), 12.
- (5) 小川喜代一: 金属の潤滑摩耗とその対策, 養賢堂, (1977), 99.
- (6) 笛木和雄: 日本金属学会会報, **14** (1975), 125.
- (7) 秋山敏彦, 湯浅秀典, 山田弘光, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 100.
- (8) V.G. Paranjpe, M. Cohen, M.B. Bever and C.F. Floe: Trans AIME, **188** (1950), 266.
- (9) 千早 正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎: 日本金属学会誌, **39** (1975), 156.
- (10) 高瀬孝夫: 日本金属学会会報, **14** (1975), 101.
- (11) 今井勇之進: 鉄と鋼, **13** (1965), 2336.
- (12) 曾根 匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, **40** (1976), 908.
- (13) 笹田 直: 機械の研究, **24** (1972), 713.
- (14) 中沢洋二, 吉沢正男, 吉岡靖夫, 浅見克敏: 材料, **24** (1975), 1024.
- (15) 山田俊弘, 河野顕臣: 熱処理, **20** (1980), 214.
- (16) 千葉 昂, 齊藤 卓, 山口圭司: 日本金属学会誌, **47** (1983), 321.
- (17) 曾根 匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, **41** (1977), 620.