硫化アンモニウムを用いた鉄鋼の浸硫窒化処理

片桐 敏夫* 藤井 京子* 石渡 伸一**
大関 泰之** 竹内 栄一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 10 (1987), pp. 930-934

Gas Sulphonitriding of Steel with Ammonium Sulphide

Toshio Katagiri*, Kyoko Fujii*, Shinichi Ishiwata**,
Yasuyuki Ozeki** and Eiichi Takeuchi***

The gas sulphonitriding of iron and steel was studied by using ammonium sulphide as a sulphonitriding reagent. The results are as follows: (1) The sulphonitrided layer was obtained by heating the specimens at the temperature of 853 K for 3.6~21.6 ks in the gas mixture of ammonia and resolved ammonium-sulphide carried by argon. (2) From the results of X-ray diffraction and the line analyses by an X-ray microanalyser, it was observed that the sulphonitrided layer consisted of FeS, ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N and Fe₃O₄ which was considered to be formed by the oxidation reaction with H₂O contained in ammonium sulphide solution. (3) The microhardnesses of sulphonitrided surface of all specimens of steel showed about 400 HV and at the center of the sulphonitrided layer, the highest microhardness value of SACM 1 was determined to be 1145 HV and that of SCM 440 was 930 HV.

(Received March 27, 1987)

Keywords: ammoniumsulphide, gas sulphonitriding, surface hardening, diffusion, iron and steel, phase analyses

I. 緒 言

浸硫窒化法は周知のごとく鉄鋼材料の耐摩耗性、耐疲労性、耐焼付性等を向上させるための表面処理法であり、1953年にフランスで工業化が発表されて以来、種々の処理法が開発され、わが国においても実用化⁽¹⁾されている。しかし、現在の浸硫窒化処理はそのほとんどが中性塩および還元性塩浴中にイオウ化合物を添加した混合塩浴による方法でおこなわれており⁽²⁾この方法では塩浴中のシアン化合物、シアン酸化合物が高温において変質劣化しやすく、また公害防止の観点からも望ましくない。また、これに代わるガス浸硫窒化法として、硫化水素とアンモニアの混合ガスによる気相浸硫窒化法も試みられている⁽³⁾が、有毒ガスを大量に取り扱うという難点がある。一方、一般に市販されている無色硫化アンモニウム溶液は、0.5%以上の硫黄を含有し式(1)に示すような加水分解をしている⁽⁴⁾。

$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) + \text{NH}_4\text{SH}$ (1)
式(1)の平衡定数は大でほとんど右に移行しており、水硫化アンモニウム NH_4SH の水溶液と考えることができる。さらに、水硫化アンモニウム NH_4SH は分解しやすく、

式(2)のように分解し、また水溶液中でも(2)の反応は生

ずる。したがって硫化アンモニウム溶液中および平衡する気相中には主として NH_3 、 H_2S のほか NH_4OH 、 NH_4SH などが存在するものと考えられる。これに適当な搬送ガスを通気して得られる気体には上記のような硫黄化合物が含有され、浸硫剤として機能し得るものと期待される。本研究では安全かつ容易に浸硫窒化処理を行う方法として、浸硫剤に硫化アンモニウム溶液を用い、これに窒化雰囲気としてさらにアンモニアを加えるガス浸硫窒化処理法の可能性について検討した。

II. 方 法

1. 試 料

供試材は Table 1 に示した化学組成の純鉄、および市販の窒化鋼 SACM1 および機械構造用合金鋼 SCM440 を用い、これを 10 mm×10 mm×7 mm の大きさに機械加

Table 1 Chemical composition of specimens.

Materials	Maximum impurities(mass%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
pure iron	0.002	0.01	0.01	0.001	0.008	—	—	—
SACM 1	0.46	0.38	0.44	0.025	0.011	1.5	0.15	1.0
SCM 440	0.42	0.22	0.83	0.022	0.004	0.93	0.16	—

* 東京都立大学工学部(Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

** 東京都立大学学生, 現在: 古河電気工業株式会社(Undergraduate Student, Tokyo Metropolitan University, Tokyo. Present address: The Furukawa Electric Co., Ltd., Hiratsuka)

*** 東京熱処理工業株式会社(Tokyo Heat Treating Co., Ltd., Mōka)

工後、純鉄は 1223 K で、SACM1 および SCM440 は 1123 K で、それぞれ、3.6 ks 真空焼鈍し、エメリー紙で # 600 まで研摩後、アセトンで脱脂して使用した。

2. 浸硫化剤

浸硫化剤として用いた硫化アンモニウム溶液は市販の試薬一級無色硫化アンモニウム溶液で硫黄の含有量 0.5% 以上のものである。また硫化用ガスとしてはアンモニアを、搬送用ガスとしてはアルゴンを用い、いずれも市販品を使用した。

3. 装置および実験方法

浸硫化処理に用いた装置の概略を Fig.1 に示す。Fig. 1 で恒温槽は所定の温度に保持してあり硫化アンモニウム溶液が設置してある。これに搬送用アルゴンを通気することによって、硫化アンモニウム溶液と平衡している気相成分すなわち硫化アンモニウム分解ガスをアルゴンとともに反応炉に送ることができる。硫化アンモニウム分解ガス中には前述のごとく硫化水素のほかにも含硫黄気体があることは考えられるが、便宜上硫化水素ガスの濃度をもって浸硫化性ガスの濃度とみなすことにし、濃度測定は硫化水素用検知管を用いて行った。得られた浸硫化性ガスを所定の割合のアンモニアと混合し、所定の温度に保持した炉内に送り、一定時間、浸硫化処理を行った。処理後、試料をアルゴンのみの気流中で炉冷した。処理条件としては硫化水素濃度 150 PPM、アンモニア濃度 75%，処理温度 853 K、の一定とし、処理時間 3.6～21.6 ks の範囲で行い、得られた試料について顕微鏡観察、X 線回折、XMA による線分析、ビッカース硬度測定などを行った。なお、浸硫化性ガスの濃度は恒温槽内の容器に充てんする硫化アンモニウム溶液の量、および恒温槽の温度を制御することによってほぼ所定の一定量にすることができるが、所定濃度の硫化水素を得るために、実験に先立ち予備実験として、発生する硫化水素濃度と硫化アンモニウム溶液の量、温度、および経過時間との関係求めた。

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Ⅲ. 予備実験 - H_2S の濃度測定

Fig.1 に示した恒温槽内に硫化アンモニウム溶液を 10, 50, および 100 cm^3 と変化させて充てんし、これにアル

ゴンを 1.67 $cm^3 \cdot s^{-1}$ の一定量で通気させ、アルゴンに搬送されて流出する H_2S の濃度と経過時間との関係について、測定した。なお、硫化アンモニウム溶液の温度は 298 K の一定とした。結果を Fig.2 に示す。Fig.2 で曲線(1)は 10 cm^3 の硫化アンモニウム溶液を充てんしたものであるが、搬送される H_2S の濃度は時間の経過とともに増加し、約 14.4 ks で最高濃度を示し、以後急激に減少している。これは容器内の硫化アンモニウム溶液がほとんど搬送されて消失した状態である。このように搬送時間の経過とともに硫化水素濃度が増加する傾向は硫化アンモニウム溶液の量を変化させた場合にも同様に見られるが、曲線(2), (3)に見られるように硫化アンモニウム溶液量が多いほど濃度が緩慢に増加していることがわかる。ことに曲線(3)のように 100 cm^3 充てんした場合には、約 25.2 ks 経過後も濃度は約 20 PPM 増加しているのみで、本実験の場合のように処理時間 3.6～21.6 ks の範囲ではほとんど一定とみなすことができる。このように時間経過とともに H_2S の濃度が増加するのは硫化アンモニウム溶液の分解により溶液組成がより酸性になるためと思われる。Fig.3 は硫化アンモニウム溶液を 100 cm^3 充てんし、アルゴンを搬送しはじめて 1.8 ks 後に搬送されている H_2S の濃度を溶液の温度を変えて測定したものである。溶液の温度が高くな

Fig.2 Change in content of H_2S in carrier gas with carrying time for various amounts of $(NH_4)_2S$ solution as 298 K.

Fig.3 Change in content of H_2S in carrier gas with carrying temperature.

るにしたいが、 H_2S ガス濃度は増加していることがわかる。したがって硫化アンモニウム溶液の温度を変化させることにより、ほぼ所定濃度の H_2S ガスを発生させることができると考えられる。以上の予備実験の結果により本実験では硫化アンモニウム溶液の充てん量を 100 cm^3 、溶液の温度を 298 K 、アルゴン流量 $1.67\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ とし、 H_2S 濃度約 150 PPM の浸硫性ガスを発生させて実験を行った。また H_2S の濃度は浸硫窒化処理の前後で測定しその差が 20 PPM 以内であることを確認した。

IV. 実験結果および考察

1. 顕微鏡組織および X 線回折

Fig.4(a)-(c)はそれぞれ純鉄、SCM440、SACM1 鋼を、 853 K で 21.6 ks 浸硫窒化処理した場合の各試料の断面組

織である。(a)は純鉄の組織であり、浸硫窒化層は3層より成っている。すなわち最表面には黒色の多孔質層(第1層)があり、その内側に約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の白層(第2層)の生成が見られる。白層は素地との境界で2層を呈しているが、内層(第3層)は外層に比較してきわめて薄い。また素地内部には針状析出物 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ が認められる。(b)は SCM440 の組織であり、最表面には純鉄の場合と同様黒色の多孔質層が認められるが、白層は単層である。素地との境界は純鉄に比較して平坦ではなく一部結晶粒界に沿って白層の析出が見られる。また素地には析出物は見られずフェライトおよびパーライトよりなる SCM440 組織を呈している。(c)は SACM1 の組織であり、多孔質層および白層は SCM440 の場合と同様の組織を示しているが、SACM1 の場合は白層と素地との境界がさらに平坦ではなく白層が素地の中に楕状に、あるいは素地の結晶粒界に沿って析出

Fig.4 Microstructures of specimens sulphonitrided for 21.6 ks at 853 K . ($\times 400$)

Fig.5 X-ray diffraction pattern obtained from the surface of sulphonitrided pure iron.

しているのが見られる。Fig.5はFig.4(a)に示した純鉄試料の表面から得た X 線回折図形である。表面には窒化物として ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, 硫化物として FeS が生成しているのが認められる。このほか Fe₃O₄ による回折線も認められ、硫化物、窒化物と同時に酸化物が生成していることがわかる。Fig.6は浸硫窒化処理をした純鉄試料を表面から順次内部へ研削してその際に得られた面について X 線回折を行ったもので、(a)は表面からのものである。

Fig.6 X-ray diffraction patterns obtained from the sulphonitrided layer of pure iron.

(b)は白層の部分に相当する面からの回折線であるが、最表面(a)に見られたような FeS, Fe₃O₄ による回折線はほとんど見られず、 ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N による回折線の強度が増加しているのが見られる。したがって、白層は ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N よりなるいわゆる窒化層であり FeS, Fe₃O₄ よりなる硫化物層、酸化物層は試料の最表面付近にのみ生成していると考えられる。このように浸硫窒化処理によって表面に酸化物が生成するのは硫化アンモニウム溶液中の水分によるものと思われる。すなわち硫化アンモニウム溶液中には多量の水分が含まれるうえに 298 K では水の蒸気圧は 3.173×10^3 Pa であり、アルゴンによって反応系内に搬送されることは十分考えられ、この水分と試料との反応によって生成したものと思われる。(c)は内側の白層付近からの回折線であるが α -Fe による回折線の強度が増加し ϵ -Fe₂₋₃N による回折線の強度は減少している。Fig.4(a)で窒化層(白層)は2層として識別されたが Fig.6(c)の結果、および窒化物中の窒素濃度から考えて白層の外層が ϵ -Fe₂₋₃N, 内層が γ' -Fe₄N であろうと思われる。また、SCM440, SACM1 の場合も Fig.5および Fig.6に示した純鉄の場合と同様の X 線回折図形が得られ、表面付近は FeS, Fe₃O₄ であり、白層は ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N よりなる窒化層であることが認められた。また白層部分は、2層として認められず組織の上では単層であるが、 ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N が混合して存在し、表面付近は ϵ -Fe₂₋₃N, 素地付近は γ' -Fe₄N に富んでいるものと思われる。また(d)は素地からの回折線である。

2. XMA による試料断面の元素分析

以上のように X 線回折の結果、浸硫窒化処理を行った

Fig.7 XMA charts showing concentration changes of N, S, and O at the cross section of specimens sulphonitrided at 853 K for 21.6 ks.

試料の表面には硫化物、酸化物、窒化物などが存在することがわかったので試料断面について硫黄、酸素、窒素の濃度分布を XMA を用いて調べた。結果を Fig.7 に示す。Fig.7(a)-(c) はそれぞれ純鉄、SCM440 および SACM1 の試料を処理温度 853 K で 21.6 ks 浸硫窒化処理を行った場合の断面について Fe, S, N, O の線分析を行った結果である。Fig.7 ではいずれの場合も S-K α の強度は試料の表面付近で高く、約 10 μ m にわたって検出されているがその内側では認められない。したがって硫黄は試料のごく表面付近にのみ存在しており、内部へはほとんど拡散していないことがわかる。また O-K α の強度も表面付近で高くなっており X 線回折の結果と合わせて考えると Fe₃O₄ によるものと思われるが S-K α と O-K α の強度変化は同一の傾向を示し、硫黄と酸素は同時に存在していることは明らかである。一方、N-K α の強度は表面付近で低いが化合物層全体にわたって高くなっており、また強度変化は試料によって異なっている。Fig.7(a) の純鉄の場合は N-K α 線の強度は窒化層内では一様に高く、窒素の顕著な濃度こう配は見られない。また素地に向かって急激に濃度が減少しているが、素地との境界付近で強度が一段低くなっている部分があり、これは Fig.4 に示した第 3 層に相当する部分であろうと思われる。Fig.7(b) および (c) の SCM440, SACM1 の場合、N-K α 線の強度は窒化層内でこう配があり、窒化層の表面付近は ϵ -Fe₂₋₃N, 内部は γ -Fe₄N に富んでいるものと考えられる。また化合物層直下の素地内でも N-K α の強度は急激に減少することなくゆるやかなこう配が見られ、これは Fig.4(b) および (c) に見られた櫛状に、あるいは結晶粒界に沿って析出している白層、および試料に含有されるアルミニウム、クロムなどの窒化物によるものと思われる。

3. 硬 度

Fig.8 は、853 K で 2 時間処理を施した SCM440 および SACM1 の断面についてマイクロビッカース硬度計を用いて表面から内部に向かって硬度分布を測定したものである。ただし最表面の硬度値については断面ではなく表面硬度を測定した結果である。いずれの試料の場合も硬度値は表面から内部に向かって増加し、表面から約 10 μ m の浸硫窒化層内で SACM1 は HV1145, SCM440 は HV930 の最高値を示している。以後次第に硬度値を減じ表面から約 200 μ m 付近、で一定となり、素地の硬度を示している。表面付近の硬度値が低いのは表面付近の多孔質な FeS, Fe₃O₄ 層によるものと思われ、塩浴法あるいは H₂S を用いたガス法などによる浸硫窒化処理の場合と類似した傾向を示している。また素材のちがいによる硬度の変化を比較して見ると、SACM1 の場合は SCM440 に比較して最高硬度が高く、さらに素地内でも硬度が急に減少せず、約 50 μ m まで 20 μ m にわたってほぼ一定値を示し、さらに約 100 μ m 付近まで HV840~440 と比較的高い値を示し

Fig.8 Hardness profiles on the cross section of sulphonitrided SACM1 and SCM440 specimens.

ている。XMA および X 線回折の結果、硫化物、酸化物は表面付近にのみ生成していたことから試料内部の硬度分布は浸硫の影響によるものではなく窒素の拡散によるものとみなされ、いわゆる窒化処理の場合と同様の結果を示していると考えられる。

V. 結 言

浸硫剤として硫化アンモニウムを用いて鉄鋼の浸硫窒化処理を行いその可能性について検討し次の結果が得られた。

(1) 浸硫窒化処理により表面に純鉄の場合は 3 層, SCM440 および SACM1 の場合は 2 層よりなる化合物層が生成した。

(2) 浸硫窒化層は FeS, ϵ -Fe₂₋₃N, γ -Fe₄N よりなり FeS は最表面にのみ存在した。

(3) FeS 層は多孔質であり、Fe₃O₄ が共存した。これは硫化アンモニウム溶液中の水分によって生成したものと考えられた。

(4) 浸硫窒化層の硬度は表面硬度 HV300~400 であり、表面から内部に向かって増加し、化合物層内で、SACM1 の場合は約 HV1145, SCM440 の場合は約 HV930 の最高値を示した。

(5) 以上の結果から浸硫窒化剤として硫化アンモニウム溶液を用いる鉄鋼の浸硫窒化法は可能であると考えられた。

本研究を遂行するにあたり、元素分析で多大のご助力をいただきました機械振興協会技術研究所 木村 宏氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 殿塚文彦：金属材料，15(1976)，77。
- (2) 例えば、織田貞四郎，大黒 貴，池永 勝，金子 晨：日本金属学会誌，26(1962)，362。
- (3) 例えば、百瀬 治，内田 祐祐：金属表面技術，26(1975)，61。
- (4) 千谷利三：新版無機化学(中巻)，産業図書，(1961)，934。