

UDC 621.785.53 : 669.14-155.3

解 説

鋼の表面硬化法としての窒化*

高 瀬 孝 夫**

Surface Hardening of Steel by Nitriding Method

Takao TAKASE

1. ま え が き

鉄鋼の表面硬化法として種々の方法があるが、その処理量、処理分野から見て、浸炭表面硬化、高周波表面硬化及び窒化があげられる。

鋼の窒化は、1923年、A. FRY¹⁾ によつて NH_3 ガスを用いて合金鋼に適用したのがはじめである。この純窒化法は 500°C 付近の低温で NH_3 ガスの熱分解によつて生ずる原子状の窒素を鋼の表面から拡散させ、合金鋼に含まれている Al, Cr などのきわめて硬い窒化物を生成させ、耐摩耗性、耐焼付性、耐食性及び疲労強度の向上をはかるとともに、各種窒化法に共通な処理温度のために、浸炭及び高周波表面硬化のように、オーステナイト状態から焼入れによつてマルテンサイトを生ずる硬化法にくらべて処理部品の変形がきわめて少ない。

最近、塩浴軟窒化法として、タフトライド法 (Tufftride Process)²⁾ が西ドイツの Degussa 社によつて開発され、わが国にもこの技術が導入され工業的に広い分野に利用されている。この方法は、シアン及びシアン酸塩を使用するので、公害対策に万全を期する必要がある、この点を考慮して低公害のシアン酸塩を主体とする新タフトライド法³⁾あるいは、フランスで浸硫窒化法としてスルスルフ法 (Sursulf Process)⁴⁾ が開発され、わが国においても利用されている。

塩浴軟窒化法の公害問題に対処して、浸炭性ガスと NH_3 ガスの混合によるガス軟窒化法が、アメリカにおいて、ナイトンパー法 (Nitemper Process)⁵⁾ が開発され、わが国にも技術導入され、また、わが国独自の技術で開発された方法も広く利用されている。

上記、塩浴及びガス軟窒化法は、いずれも 570°C 付近の低温処理で、処理にさいし、窒素と炭素を同時に鋼の表面から内部に拡散させて窒化する。このため、 NH_3 のみによる純窒化法と区別して軟窒化法と称する。軟窒化法は、炭素鋼をはじめ各種の合金鋼、鋳鉄に利用できる特

徴を有する。

一方、 NH_3 による純窒化法は窒化効率が悪いために処理時間が $50\sim 100\text{h}$ を要し、窒化物層が脆く、Al, Cr などを含む合金鋼のみに適用されるので、この欠点を補うため最近、イオン窒化法^{6)~8)}が西ドイツの Klöckner Ionon GmbH で企業化され、わが国でも 10 数年前から実用化され、目ざましい発展をとげつつある。この方法は N_2 , H_2 ガスを真空中でグロー放電することによつて生ずる N^+ , H^+ イオンの処理部品の表面への衝撃によつて加熱窒化する方法で無公害で、窒化速度が大きい。

以下、鋼の窒化について、(1)各種窒化法の概要と窒化反応、(2)窒化に必要な基礎知識、(3)塩浴及びガス軟窒化による鋼の諸性質、(4)イオン窒化の特徴、(5)窒化と他の熱処理を組み合わせた複合熱処理、(6)新しい窒化用鋼の概要などについて述べ、窒化設備、操作、公害対策などについては紙面の関係で省略する。

最近、関心が高まってきた各種窒化法を有効に活用するための参考になれば幸いである。

2. 各種窒化法の概要と窒化反応

2.1 NH_3 ガスのみによる窒化法

NH_3 ガスは加熱すると不安定となり、 $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ の熱分解を起こして N_2 と H_2 となる。分子状 N_2 では 500°C 付近の窒化温度で窒化作用は起こらない。 NH_3 ガス雰囲気中に鉄鋼が存在すると触媒作用を起こし、鉄鋼の表面のみに原子状の N と H を生じ、この N は活性にとみ、鉄鋼の表面から内部に拡散し、最表面に窒化物層 (化合物層ともいう)、内部に N の拡散した拡散層を生成して窒化が行われる。 NH_3 ガス中への少量の空気 (O_2) 添加により、 $4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N} + 5\text{H}_2\text{O}$ が起こり、 NH_3 の分解が促進される酸素添加 NH_3 窒化法⁹⁾、NX ガス (N_2 ベース) 中に NH_3 を添加する方法 (Trinitriding Method)¹⁰⁾ あるいは、 NH_3 ガス中に水蒸気を添加する酸窒化法¹¹⁾なども NH_3 ガスのみによる窒化法の変形と

* 昭和 55 年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1980) (依頼解説)

** 関西大学工業技術研究所 工博 (Research Institute of Technology, Kansai University, 3-10 Senriyama Suita 564)

考えられる。

2.2 塩浴軟窒化法

この方法の代表であるタフトライド法に使用される塩は、 XCN 、 XCNO 及び X_2CO_3 (X はアルカリ金属 K 、 Na) で、処理中塩浴中に生成される鉄シアン錯塩 ($\text{X}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) を 0.2% 以下に保つよう塩浴の管理を完全に行い、最表面窒化物層の多孔質生成を防止する。この方法の特徴の一つは、 Ti ポットを内張りした鋼製のつばを使用し、炉底より空気 (O_2) を吹き込んで、塩浴成分及び温度の均一化をはかり、窒素ポテンシャルをあげる¹²⁾。

窒化反応は、 $2\text{XCN} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{XCNO}$ 、 $2\text{XCNO} \rightarrow \text{CO}$ (浸炭) + 2N (窒化) + X_2CO_3 に示すように、浸炭と窒化が同時に起こる軟窒化法である。炭素鋼を処理する場合は、 αFe にできる限り多くの N を固溶させる目的から 570°C で処理後急冷して、過飽和固溶体を作り疲労強度を向上させる。 Al 、 Cr 、 Ti 、 Si 、 V などの硬い窒化物を作る合金元素を含む合金鋼では、 AlN 、 CrN 、 Cr_2N 、 TiN 、 Si_3N_4 、 VN などを析出するので処理後急冷の必要はない。浸硫窒化法は塩浴に少量の K_2S などを添加して最表面に、 FeS + 窒化物を生成させ、 FeS の存在は耐焼付性を向上させる⁴⁾。

2.3 ガス軟窒化法

この方法は浸炭性をもつ吸熱性ガス (RX ガス)¹³⁾ あるいは滴注式ガス¹⁴⁾ と NH_3 ガスの混合ガスを使用し、浸炭と窒化を同時に行う方法で、一般に浸炭性ガス 50%、 NH_3 ガス 50%、露点 0°C 、 570°C の処理条件で行われ、これらの条件が硬さ及びその他の性質がすぐれている¹⁵⁾。塩浴軟窒化法と同様、 N と C とを同時に拡散させることから、両軟窒化法は、 N と C の供給源がことなるのみで、鋼の諸性質に与える影響は、よく類似することが、多くの試験結果¹⁶⁾ によっても証明されている。

2.4 イオン窒化法

この方法は、図 1 に示すように $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガスを 1~10 Torr の稀薄雰囲気の中において、処理部品を陰極 (-)、炉壁を陽極 (+) とし、数百 V の真流電圧を印加し、電圧-電流特性曲線の異常グロウ放電域で放電を起こさせて N^+ 、 H^+ イオンその他の NH_i^+ ($i=1\sim5$) イオン¹⁷⁾ を発生させ、これらのイオンが処理部品の表面に高い運動のエネルギーをもつて衝突し処理温度まで加熱すると同時に窒化を行う方法である。

炉温の均一性及びグロウの安定化をはかる目的で、処理温度付近まで電熱方式によつて予熱したのち、グロウ放電を起こさせ窒化する方法も利用されている。

イオン窒化による窒化反応は、他の窒化法に比べて複雑で、図 1 に示すように、イオン衝撃によつて、処理部品の表面から Fe 原子がとび出し、これがプラズマ中にて高度に活性化された N と結合して FeN ($\text{N}20.05\%$) となつて表面に吸着される。この現象を確認するために、

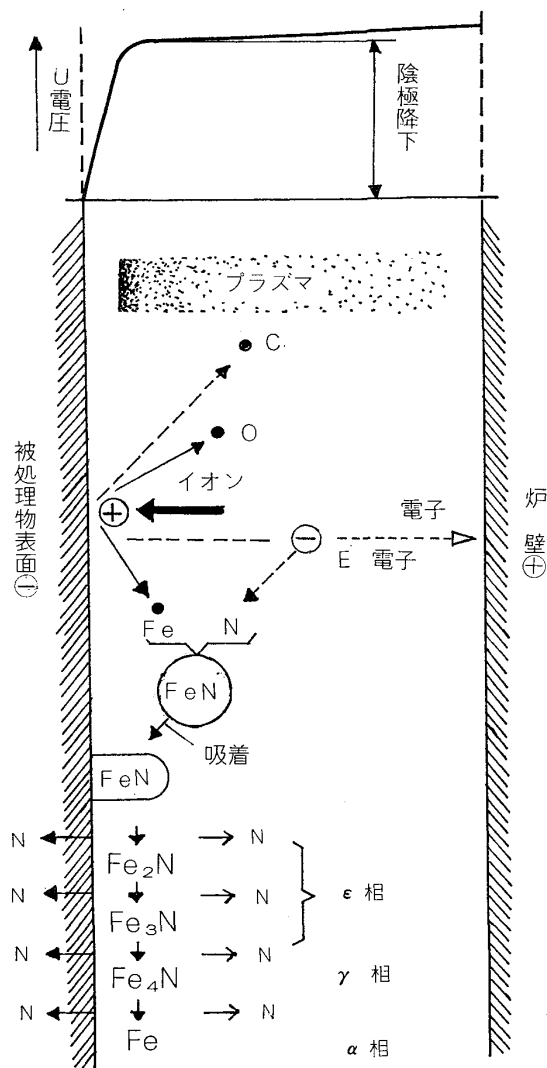


図 1 イオン窒化の表面反応

最表面に黒鉛の存在する球状黒鉛鉄試料をイオン窒化すると、写真 1¹⁸⁾ に示すように黒鉛表面に Fe 窒化物が吸着され、これを化学分析して 19.7% N 以上の Fe 窒化物であることを確かめており¹⁸⁾、一方枝村ら¹⁹⁾ は鋼のイオン窒化容器中に Ti をおきその表面に吸着した窒化物を X 線回折すると Fe_2N であることを見出しており、いずれも、高窒素濃度の窒化物が生成されることがわかる。

とくに、黒鉛上に窒化物が存在していることは、他の窒化法では見られない現象である。

この FeN は不安定であるので、しだいに低濃度の窒化物 $\text{FeN} \rightarrow \text{Fe}_2\text{N} \rightarrow \text{Fe}_3\text{N} \rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$ の変化を起こし窒化が進行する。この過程で解放された N は処理部品の表面から内部に拡散し、他はプラズマ中にもどり、 FeN を生成して窒化を継続する。

イオン窒化にさいし、 ϵ 相の生成を容易にする目的からメタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8)、 CO などの炭素系ガスを 1~2% 少量添加するが、多いと Fe_3C を生成する。

イオン窒化の特徴は、全く無公害であり、使用ガス量はきわめて少ない（一般に使用されている例えば、 $N_2:H_2=70:30\%$ (vol), 5Torr での N_2 の分圧 $p_{N_2}=4.61 \times 10^{-3}$ atm)。

また、他の窒化法に比べて窒化速度が大きいことが報告²⁰⁾されているが、この原因として、 N^+ 、 H^+ などのイオンのスパッタリング作用による表面の清浄化、還元作用による活性化、多い窒素の吸着量及びイオン衝撃による転位密度の増加⁶⁾などがあげられる。これらのことから、イオン窒化処理温度は 350°C 付近の低温でも窒化反応が起こり、Cr を多く含むステンレス鋼などでは、表面の清浄作用、活性化により、必ずしも、Cr 酸化被膜除去の前処理を必要としない。

3. Fe-N 系および Fe-N-C 系状態図

窒化した鋼の諸性質を判断する場合、必要なことは、Fe-N 系および Fe-N-C 系状態図を知ることである。

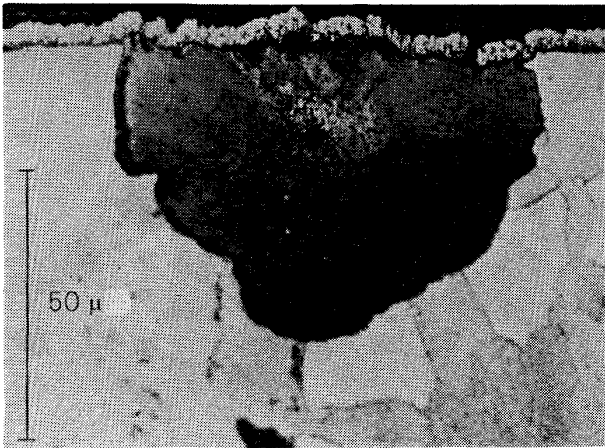


写真1 イオン窒化した球状黒鉛鑄鉄の黒鉛上に吸着した窒化物 (FeN)

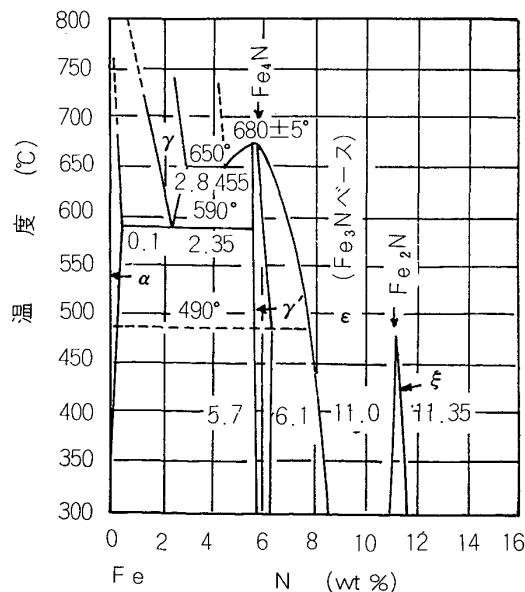


図2 Fe-N 系 状態 図

図2は Fe-N 系状態図²¹⁾を示す。Fe-N-C 系3元状態図については、Fe 窒化物が高温で不安定なために、測定が困難であつたが、最近、西ドイツにおいて、 $565 \sim 700^\circ\text{C}$ の状態図が発表²²⁾され、きわめて、有益な資料として広く用いられている。図3はその一部として、窒化温度付近の 580°C における状態図を示す。

Fe-N 系では、 590°C で $\gamma \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \gamma'(\text{Fe}_3\text{N})$ の共析変態を起こし、その組成をブラウナイト (Braunite) という。Fe-N-C 系の三元共析点は 565°C , 1.8%N, 0.35%C で、N の存在により γ 領域温度は低下し、マルテンサイト変態をおくらす。

図4²³⁾は Fe-N 系、Fe-C 系の αFe に対するN及びCの溶解度を比較したもので、Fe-N 系の共析点での αFe に対するNの溶解度は 0.1%(wt), Fe-C 系では

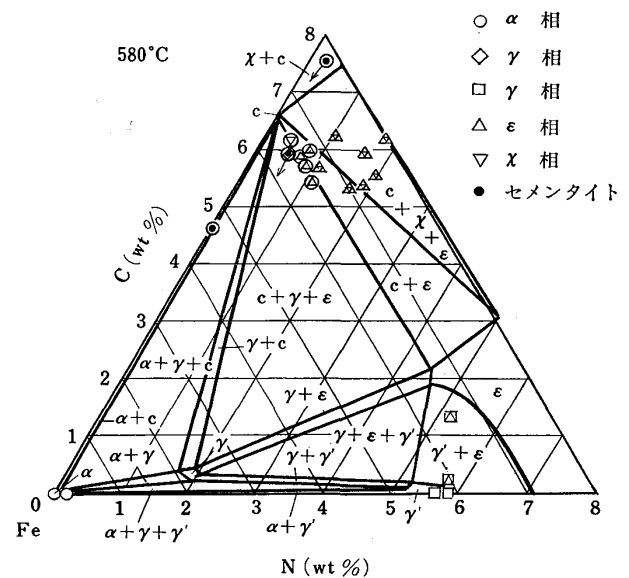


図3 Fe-N-C 系状態図 (580°C)

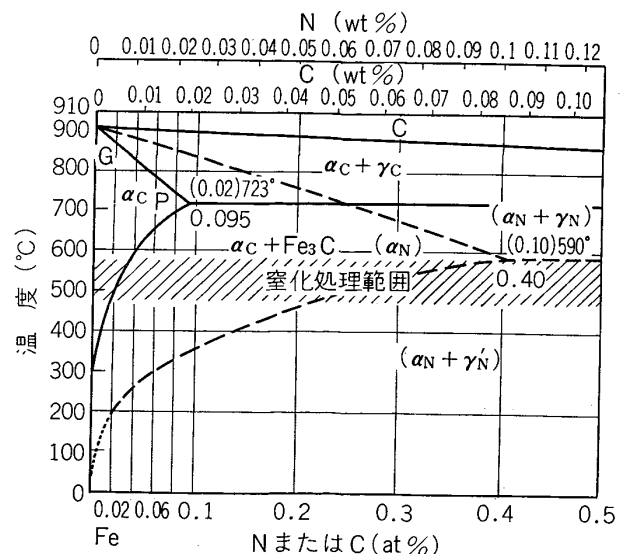


図4 Fe-N 系及び Fe-C 系の $\alpha\text{-Fe}$ に対する溶解度

表 1 Fe-C-N 系 ϵ 相中の窒素, 炭素の溶解度

温 度 (°C)	N (wt%)	C (wt%)
500	5.0 (最低)	4.1 (最高)
550	5.0 (〃)	3.8 (〃)
600	3.6 (〃)	3.4 (〃)
700	3.0 (〃)	3.0 (〃)

 ϵ 相中の N+C の和は 8~11% の間にある表 2 Fe-C-N 系 γ' 相中の窒素, 炭素の溶解度

温 度 (°C)	N (wt%)	C (wt%)
500	5.4~6.1	ほとんど固溶しない (0.2%まで)
550	5.3~5.9	
600	5.2~5.7	

680°C 以上では γ' は存在しない

表 3 Fe-N 系の窒化物と物理的性質

相	記 号	結晶構造	格 子 定 数 (Å)			比 重 (g/cm³)		体積膨脹率 (%)		N(wt%)
			a	b	c	D_m	D_x	D_m	D_x	
α	α -Fe	体心立方格子	2.8664			7.874		0		0
γ	γ -Fe	面心立方格子	3.57 3.66			8.15 7.78				0 3.0
α' N-マルテンサイト	α' -Fe-N	体心正方格子	2.85~ 2.84		3.05~ 3.10					
α'' 準安定	α'' -Fe ₁₆ N ₂ または α' -Fe ₈ N	体心正方格子	5.71~ 5.72		6.29					
γ'	γ -Fe ₄ N	面心立方格子	3.789 3.797 3.803			~6.57 ~7.11	7.22 7.20 7.18	~27	15.2 16.2 16.6	5.64 5.88 6.14
ϵ	ϵ -Fe ₂₋₃ N	稠密六方格子	2.70 2.72 2.74 2.77		4.377 4.387 4.414 4.422	~6.35 ~6.88	7.21 7.17 7.11 7.07	~33 ~40	17.2 18.9 21.4 25.2	7.00 7.72 9.00 11.00
ζ	ζ -Fe ₂ N	斜 方 格 子	2.762 $a'=2$ $a=552$	4.63	4.442		7.05		25.7	11.05

 D_m : 実測値 D_x : 格子常数からの計算値

表 4 各種元素の窒化物と物理的性質

元素	結晶構造	格子定数 (Å)		比 重 (g/cm³)		分子式	N (at%)	N (wt%)	結晶構造	格子定数 (Å)		比 重 (g/cm³)		体積膨脹 (%)	
		a	c	D_m	D_x					a	c	D_m	D_x	D_m	D_x
Al	面心立方格子	4.05		2.70		AlN	50	34.20	稠密六方格子 ウルツ鉱形構造	3.11	4.98		3.26	25.7	25.3
Mg	稠密六方格子	3.21	5.21	1.74		Mg ₃ N ₂	40	27.44	立方格子	9.97		2.71	2.71		
Si	立方格子	5.43		2.33	2.32	α -Si ₃ N ₄	57.2	39.90	六方格子	7.75	5.62	3.00~ 3.44	3.18	29 12.8	21
						β -Si ₃ N ₄	57.2	39.90	六方格子	7.61	2.91	3.15~ 3.19	3.19	23 21.5	21.2
Cr	体心立方格子	2.88		7.10	7.20	ϵ -Cr ₂ N	33.3	11.90	稠密六方格子	4.76 (2.75)	4.44		6.71		21.6
						CrN	50	21.20	面心立方格子	4.15		5.9	6.10	52.8	48.8
Ti	稠密六方格子	2.95	4.68	4.53	4.50	TiN	50	22.63	面心立方格子	4.25		4.73	5.29	24	8.8
						ϵ -Ti ₂ N	33.3	11.40	正方格子	4.94	3.04	4.86	4.90	5.0	5.0
V	体心立方格子	3.02		6.00	6.13			~5	体心立方格子	2.96	3.39				
						β -VN _{0.37~0.43}	27~30	9.25~ 10.6	稠密六方格子	4.91 (2.83)	4.54				14.3
						VN	50	21.60	面心立方格子	4.17		6.04	5.75	26.8	29

 D_m : 実験値, D_x : 格子常数よりの計算値

表 5 窒化物生成自由エネルギー (800°C)

窒化物	自由エネルギー cal/mol
CrN	-12 100
Cr ₂ N	-14 300
VN	-25 800
Mo ₂ N	-4 700
AlN	-57 100
TiN	-62 300
Si ₃ N ₄	-11 300
Fe ₄ N	+6 600
Fe ₃ N	+10 200

C0.02% できわめて少ない。またNの α Fe に対する溶解度が温度低下とともに急減することは、時効硬化するAl合金と類似し、炭素鋼を窒化する場合、570°C 付近で処理後急冷することによる硬さの上昇、疲労限の向上の原因となる。

3.1 Fe-N-C 系の ϵ および γ' 窒化物中の窒素および炭素の溶解度と温度の関係

表1²²⁾は 500~700°C の ϵ 中の炭素の溶解度を示す。550°C では ϵ 中に最大 3.8% C を固溶することからCの存在は ϵ のN濃度を低下させ、低窒素でも ϵ の生成を容易にする。軟窒化にさいし、炭素の存在が窒化物の性質に影響を及ぼし、生成窒化物は ϵ 炭窒化物 (Carbonitride) である。ところが、 γ' は表2に示すように、炭素をほとんど固溶せず、680°C 以上では存在しない。

3.2 窒化にさいして生ずる各元素の窒化物および標準生成自由エネルギー

表3は Fe-N 系生成窒化物²³⁾及び表4は合金元素の窒化物²³⁾の物理的性質をまとめたもので、表5は 800°C (573°C) における生成自由エネルギー²⁴⁾を示す。合金鋼に含まれる合金元素で、CrN, Cr₂N, AlN, TiN, Si₃N₄, VN などが生成しやすいことが推定できるであろう。

4. 窒化した鋼の基礎的性質

4.1 窒化によつて生ずる炭素鋼および合金鋼の組織

軟窒化の場合、Fe-N 系の共析点 590°C 以下の温度で処理するが、炭素鋼の場合は処理後急冷するのが原則である。

この目的は、拡散層の α Fe にできる限り窒素を多く固溶させ急冷効果をはかるためである。

処理にさいし、鉄鋼の表面よりNとCとが同時に拡散するが、500°C 以上の温度ではCの拡散係数はNよりも大きく²⁵⁾、 α Fe にたいするCの溶解度はきわめて小さいので、直ちに α Fe に飽和して Submicroscopic の



写真2 炭素鋼の軟窒化組織 (570°C × 60 min 処理後水冷)

Fe₃C を作り、これが触媒となつて窒化を促進するといわれている²⁶⁾。筆者らの結果²⁷⁾で、極低炭素鋼を 570°C で塩浴軟窒化すると、処理時間 0.5 min で Fe₃C の回折線があらわれるが、処理時間とともに回折線の強さはしだいに弱くなり、ついに Fe₃C が消失して ϵ (N, C) 炭窒化物の回折線に変わる。したがって軟窒化にさいし、拡散したCは時間の経過とともに ϵ に全部固溶し、EPMA でもこの点が明らかにされている²⁷⁾²⁸⁾。さらに、過剰のNは内部の α Fe に拡散してNを固溶した α Fe 固溶体となる。

写真2は、炭素鋼を 570°C × 3h 塩浴軟窒化後水冷した組織で、最外層の白層は窒化物層で ϵ 炭窒化物が主体で、白層直下の内部拡散層中のNは α Fe に過飽和に固溶しているので、組織でNの存在は見出せないが、硬さが上昇している。この状態のものを 300°C × 30 min 焼もどすと、写真3のように γ' (Fe₄N) が針状に析出する。したがって、窒化した組織は、最外層の白層の窒化物層 (化合物層ともいう) と、内部のNの拡散した拡散層とに区別される。拡散層の深さは、窒化物の析出したところまで、または、硬さ推移曲線により決定する。最表面より基礎硬さまでの深さ (窒化物層 + 拡散層) を全窒化深さあるいは窒化層深さという。

窒化物を生成しやすい合金元素を含む合金鋼は ϵ , γ' および合金元素の窒化物層が生成され、拡散層には、これらの窒化物が基地より析出するので黒色に腐食される。

写真4²⁹⁾は、高速度鋼タップを窒化したもので、最表面に白色の窒化物層、内部に合金元素の析出窒化物が存在する。合金鋼、鋳鉄を窒化すると、硬さがいちじるしく上昇するが、X線回折では微細なためにこれらの合金元素の窒化物は同定されにくい。例えば Cr 含有量の



写真3 炭素鋼を 570°C × 60 min 処理後水冷した試料を 300°C 焼もどし



写真 4 高速度鋼タップのイオン窒化 (C 0.38%, Cr 1.10%, Mo 1.50%, V 1.00%)

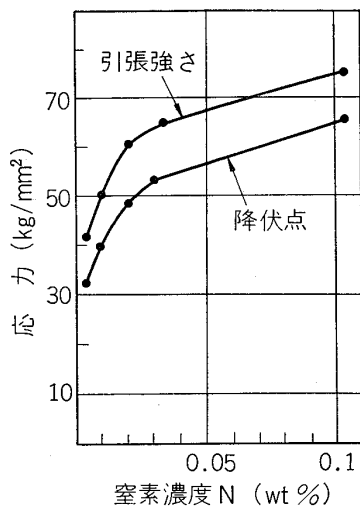


図 5 窒素濃度と強さ

多いステンレス鋼では CrN , $\beta\text{Cr}_2\text{N}$ が同定され³⁰⁾, Si の多い鋳鉄では Si_3N_4 ³¹⁾ が同定され, AlN , TiN などは電子顕微鏡などで確かめられている³²⁾.

合金鋼の窒化による硬さの上昇については種々の説があるが, 生成窒化物が, きわめて微細で高硬度であるとともに, 格子歪みによつて上昇するといわれている³³⁾.

合金鋼の場合, 拡散Nは優先的に合金元素の窒化物生成に消費され, また αFe に合金元素が固溶しているので, Nの拡散が妨げられ, 炭素鋼に比べて全窒化深さが浅い。

4.2 各種鋼材の窒化処理による窒素量と硬さ

図 5³⁴⁾は, S15C の 3mm ϕ の針金を窒化後, 窒素の均一拡散を行つた試料の窒素量と引張強さ及び降伏点の関係を示すもので, 0.03%N までは急激な強さの上昇が見られ 0.07%N では引張強さ 70 kg/mm² に達する。

図 6³⁴⁾ は S45C を 570°C $\times$ 1~5h 窒化後水冷したときの硬さ推移曲線で, 処理時間とともに硬さ及び全窒化深さが増加する。図 7³⁴⁾は 1%Cr, 13%Cr 及び C0.45% 鋼を窒化したときの拡散層のN濃度分布を示し, Cr 量の増加につれて急勾配になり窒化深さは小さくなる。図

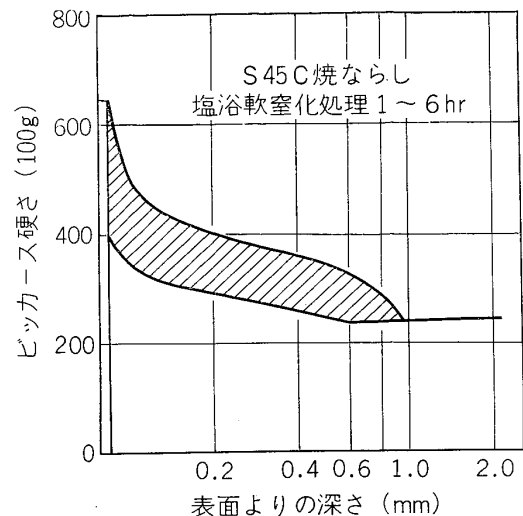


図 6 処理時間と硬さ分布

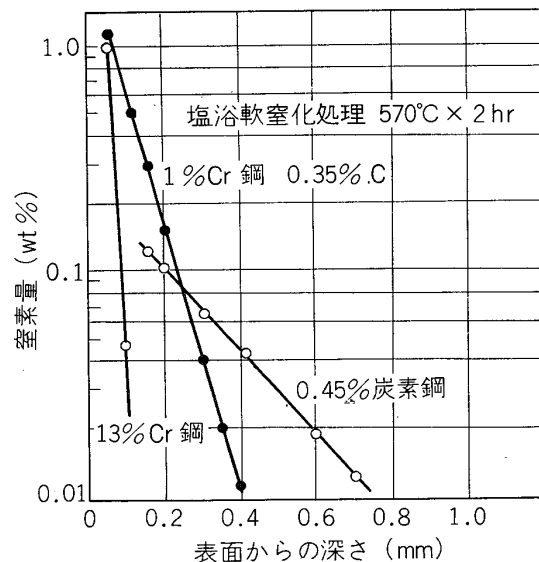


図 7 含有 Cr 量の窒素濃度分布に及ぼす影響 (拡散層)

8³⁴⁾は C0.35%, Cr1.0% 鋼の窒化による硬さ推移曲線を示すが, 表面硬さはS45C に比べて大きい全窒化深さは浅い。全窒化深さが疲労強度の向上を支配するので, αFe の多い低炭素鋼ほどNの拡散が大きいので疲労強度の上昇率は大きい。窒化物層の厚みは鋼種にもよるが, 数~数 10 μ であるので, ビッカース硬さ測定の荷重は, 厚みが小さいときは 25~50 g, 大きいときは 100~200 g, 拡散層は 100~300 g を使用し, 測定荷重を付記する。

5. 窒化による疲労強度の向上

5.1 炭素鋼の疲労強度

従来の表面硬化法, たとえば浸炭表面硬化, 高周波表面硬化などの疲労強度上昇の一因として, γ 状態より焼

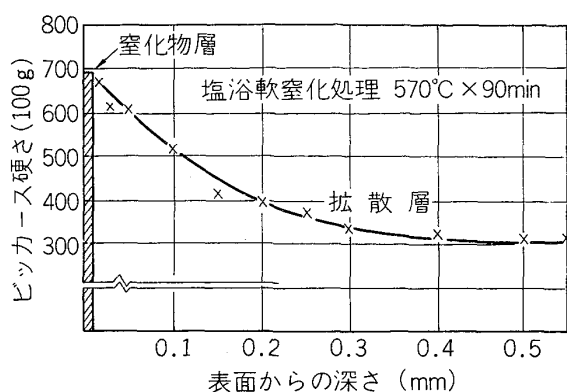


図8 中炭素 Cr 鋼 (C 0.35%, Cr 1%) の塩浴軟窒化処理による硬さ分布

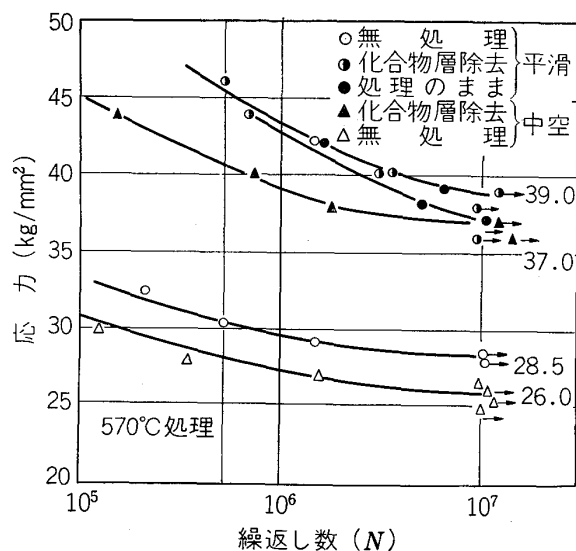


図9 塩浴軟窒化処理試験片の疲労特性

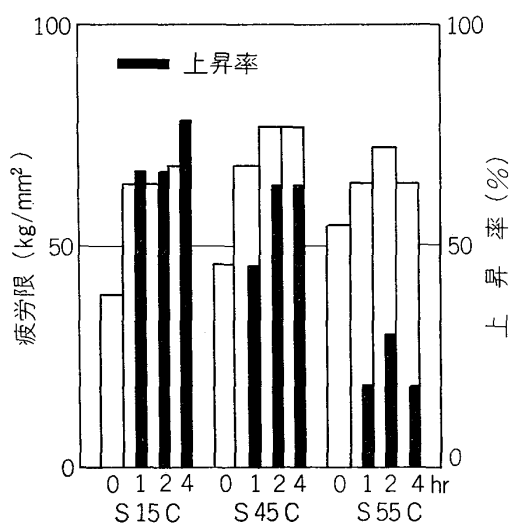


図10 各種鋼材の塩浴軟窒化による疲労限の上昇率

入れによつてマルテンサイト変態を起こさせることによつて生ずる表面の圧縮応力があるが、窒化の場合、切り

欠きのない平滑疲労試験片では、炭素鋼においては拡散層の αFe に過飽和に固溶したN、合金鋼では微細な硬い析出窒化物の存在が有効である。

図9³⁴⁾は S45C を 570°C×6h 処理後水冷したものについて、窒化物層(化合物層)を除去したものと、残したものと平滑疲労試験片について、疲労強度に差異のないことを示している。窒化処理時間と疲労強度の関係では、5 min の短時間処理でも相当強度が上昇し、時間の増加とともにさらに上昇することが報告³⁵⁾されている。図10³⁴⁾は、炭素鋼について、炭素量-処理時間-疲労限-上昇率をまとめたもので、低炭素鋼ほど上昇率は大きい、疲労限の絶対値は S45C が最も大きい。炭素鋼の窒化による疲労強度の向上については種々の説があるが、過飽和に固溶したNが転位に固着され、転位のすべりを阻止するという説³⁴⁾が有力である。

5.2 合金鋼の疲労強度

硬い窒化物を生成する合金鋼の場合は、窒化層の硬さは炭素鋼に比べて大きい、全窒化深さは浅い。いま1% Cr 鋼と S45C の窒化処理による回転曲げ疲労試験において、図11³⁴⁾の平滑試験片、図12³⁴⁾の切り欠き試験片の場合、心部引張強さと疲労限(応力)を比較すると、無処理、処理を問わず引張強さの増加とともに疲労限は上昇しているが、窒化処理すると、外力の応力分布が中心に向かつてゆるやかな傾向を示す³⁶⁾平滑試験片では、窒化深さの大きい S45C の方が疲労限が大きい。ところが、切り欠き試験片の場合は、外力の分布が表面の切り欠き付近に集中して高い値を示す³⁶⁾ので、窒化深さは浅いが硬さの大きい1%Cr 鋼の方が大きい疲労限を示す。

5.3 塩浴およびガス軟窒化した窒化法の相異による鋼材の硬さおよび疲労強度の比較

前述のように、両軟窒化による窒化反応は類似しているので、類似の性質を示すことが推定できる。図13³⁷⁾

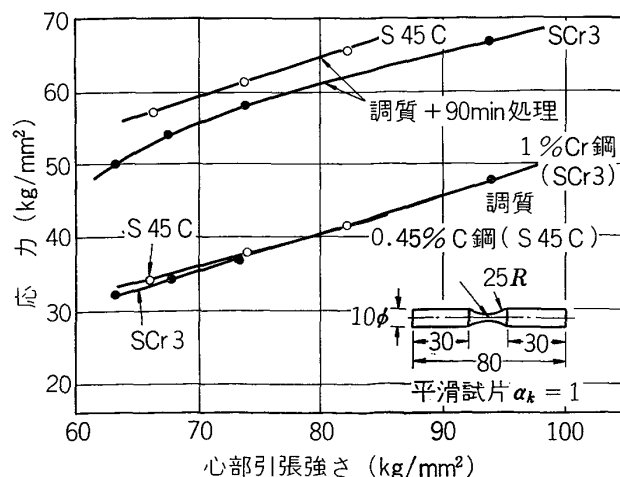


図11 塩浴軟窒化による疲労限と心部引張強さ(平滑試験片)

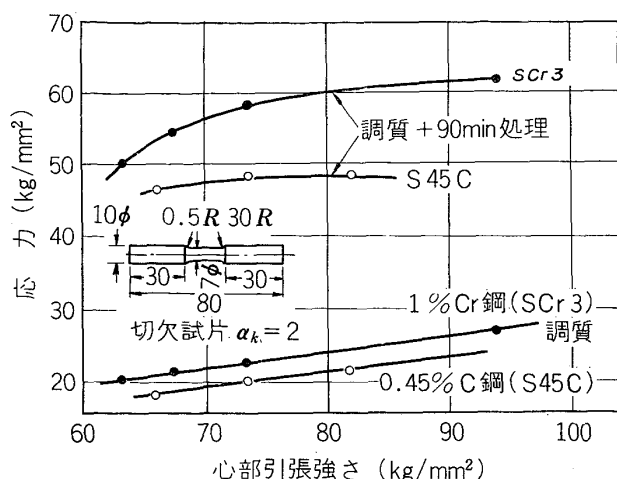
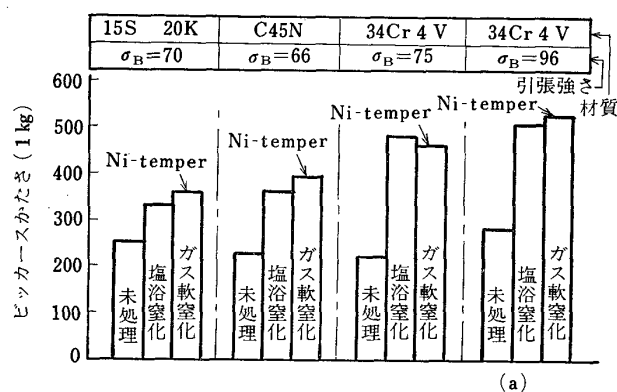


図12 塩浴軟窒化による疲労限と心部引張強さ (切欠試験片)



6 mmφ試験片

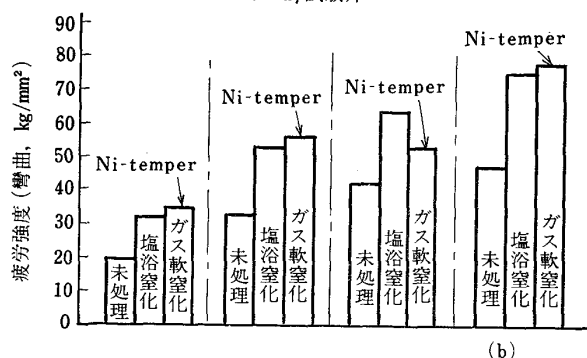


図13 各種鋼材の塩浴及びガス軟窒化の比較

は塩浴 (タフトライド) とガス (ナイテンパー) とを比較したもので、大差ないことがわかる。

5.4 窒化後の冷却条件及び加熱温度と疲労強度

前述のように炭素鋼の場合は、570°C 付近で窒化処理後急冷する必要があるが、冷却がおそいと αFe より針状の γ' および粒状の $\alpha''(\text{Fe}_{18}\text{N}_6)$ を析出して疲労強度を低下させる³⁸⁾。また、570°C 処理後急冷したものを焼もどすと、100~200°C で準安定 $\alpha''(\text{Fe}_{18}\text{N}_2)$ ³⁵⁾³⁹⁾、200°C 付近で α'' と γ' 、200°C 以上では針状 γ' が析出する。析出物の状態によつての疲労限の低下³⁵⁾は 100~

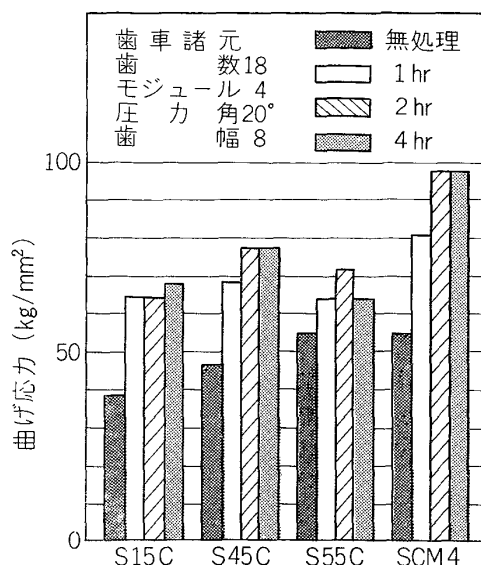


図14 歯元の曲げ強さに及ぼす鋼種と処理時間の関係

表 6 軟窒化処理とヘルツ応力 (西ドイツ)

鋼 種	処 理	ヘルツ応力 (kg/mm²)
S15C, 焼準	未処理	49
	タフトライド処理	130
S45C, 焼準	未処理	53
	タフトライド処理	127
S45C, 調質	未処理	56
	タフトライド処理	123
34Cr14調質	未処理	75
	タフトライド処理	137
16MnCr5 浸炭硬化		162

200°C で徐々に、300°C で最低となる。400°C 以上になると、析出窒化物が αFe に再固溶して上昇する³⁵⁾³⁸⁾。合金鋼の場合は、合金元素の窒化物が処理のさい析出しているの、冷却速度および温度の影響はない。

5.5 歯車の窒化による曲げ強さの向上

図 14 は 570°C で塩浴軟窒化処理した歯車の鋼種、処理時間、曲げ強さの関係³⁴⁾を示すが、炭素鋼では S45C が高い値を示す。

5.6 窒化処理による耐摩耗性、耐焼付性及び耐食性の向上

窒化処理したものは、一般に硬化深さが浸炭硬化したものに比べて浅いので、使用荷重に限度がある。いま普通の機械用鋼を軟窒化した場合のヘルツ応力を示すと表 6³⁴⁾のように、処理により未処理に比べてヘルツ応力*は上昇するが、130 kg/mm² が限度で、これ以上では浸

* かみあいおよびころがり疲労試験において、回数が 10^7 を越えてもピッチングを起こさない接触応力あるいはころがり疲れ強さをいう。

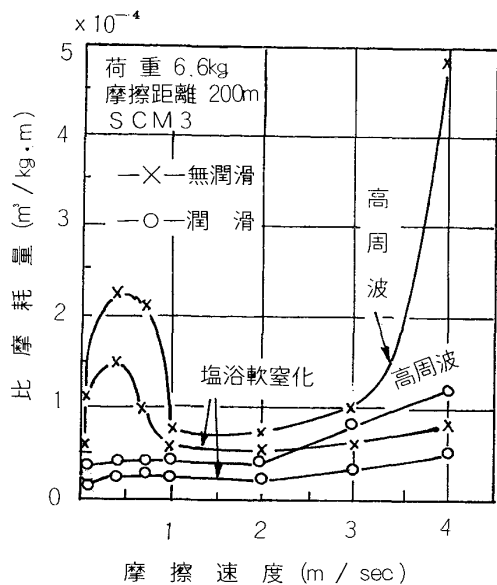


図15 塩浴軟窒化と高周波表面硬化との摩耗試験の比較

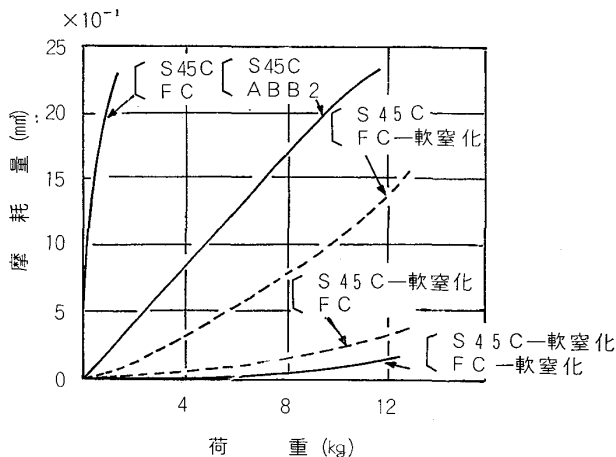


図16 塩浴軟窒化した鋼及び鋳鉄と Al 青銅との摩耗量の比較

炭硬化の方が有利である。ただし、最近では、新しい窒化鋼⁴⁰⁾⁴¹⁾が開発され、高いヘルツ応力に耐えるものが利用されている。

摩耗試験としては、一般に、大越式迅速滑り摩耗試験機あるいはアムスラー式の西原式ころがり摩耗試験機などが使用されている。図 15³⁴⁾は大越式による結果で、高周波焼入れのみの試料にあらわれる中高度域でのすべり溶着摩耗は軟窒化処理によつて防止できる。図 16³⁴⁾は、軸受として使用する目的で、S45C を相手材とし、FC 材と Al 青銅について、試験したときの比較で、両試料を処理した FC 材と S45C 材の組み合わせが良好な結果を示している。窒化したものの大きい特徴は耐焼付性があるため、摩耗試験のみでは不十分である。一般に焼付試験として Frictolon 型試験⁴²⁾、Faville 試験（または Falex 試験）⁴³⁾、Tribometer 試験⁴³⁾などが

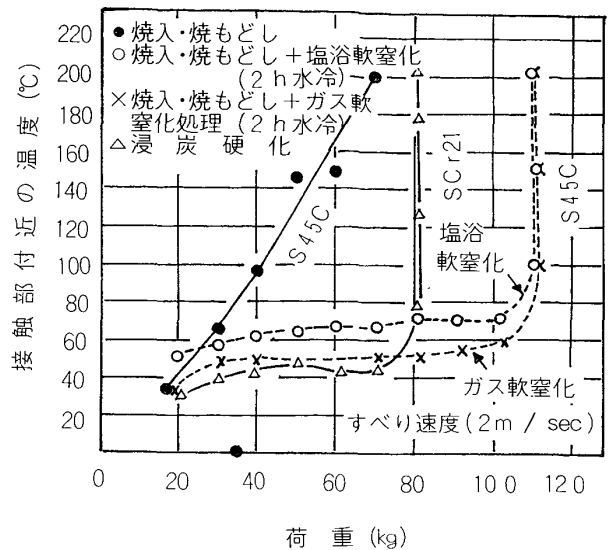


図17 軟窒化処理と浸炭硬化した試料の耐焼付性の比較 (すべり速度 2m/s, 内径 22mm, 外径 28mm リングと平板による試験, スピンドル油使用)

行われる。図 17⁴²⁾は Frictolon 試験による荷重-温度曲線で、焼付けによつて急に温度が上昇するときの荷重を比較すると、軟窒化の方が浸炭硬化よりも高く、焼付けにくいことを示す。

窒化によつて、ステンレス鋼を除き、炭素鋼、合金鋼、鋳鉄の耐食性は向上し、低度の Cr めつきの代わりに利用されている。このさい、窒化物層は ϵ 炭窒化物が 15~20 μ 以上あることが必要⁴⁴⁾で、窒化量の低い γ' では耐食性が低下する。

したがつて、耐食性向上の目的からは、炭素を供給する軟窒化法により ϵ 相の生成を容易にすることが必要である。18-8 ステンレス鋼の窒化では Cr 窒化物が基地より析出するので、耐焼付性は向上するが、耐食性は低下するので、Cr 窒化物を析出させなくて、オーステナイトに N の固溶した組織をうることが必要で、このために、低窒素ポテンシャルによる塩浴窒化法⁴⁵⁾及びイオン窒化法³⁰⁾が開発されている。

以上のほかに、軟窒化により、耐フレッティングコロージョン及び耐キャビテーションコロージョン性が、窒化物層の存在により向上することが報告されている³⁴⁾。

7. イオン窒化した鋼の特性

イオン窒化は、他の方法とことなり、 N_2 比率を自由に變えうる。一般に、 N_2 10~80% が使用されるが、目的に応じて、さらに N_2 比率を低くする。 ϵ の生成を容易にするには炭素系ガスを添加する。写真 5⁴⁴⁾に示すように、窒化物層に γ' 单相(A), ϵ 单相(B), N の拡散した拡散層(C)の生成が可能である。図 18⁶⁾ は雰囲気ガスの $N_2 : H_2$ の比率と生成窒化物層の関係を示した一例で、 N_2 ガスを非常に少なくすれば窒化物層は生成せず、

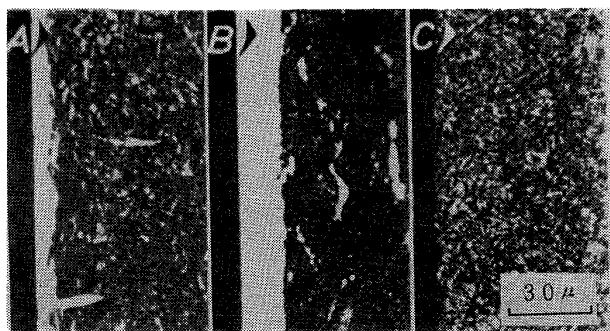


写真5 イオン窒化した3種の組織 (A: γ' 単相, B: ϵ 単相, C: 拡散層のみ)

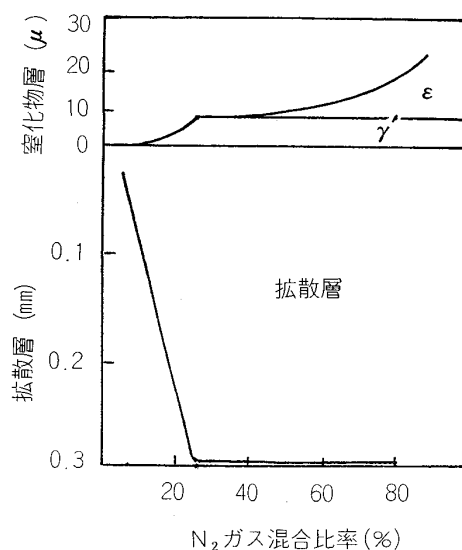


図18 イオン窒化の N_2 ガス混合比率と生成窒化層

拡散層のみとすることも可能であるが、この場合深さはかなり浅くなる。また N_2 25% 以上になると、拡散層の深さ及び γ' 厚みにたいして影響しないが、窒化物層 ϵ の厚みは N_2 量増加とともに大きくなる。 ϵ 単相の場合には炭素系ガスを少量添加する。例えば、C0.3%, Cr2.5%, Mo0.2% 鋼において $N_2 : H_2 = 25 : 75$ (vol.) でイオン窒化すると γ' (Fe_4N) 単相になるが、これに C0.5% (at) 添加すると ϵ ($Fe_{2-3}N$) 単相になり、C1.5% (at) では $\epsilon + Fe_3C$ になる⁴⁶⁾。

窒化物層は γ' か ϵ のどちらかの単相の方が機械的性質が良好である。混合相であれば、 γ' 面心立方晶と ϵ 稠密六方晶の組織の境界において応力が存在し、外力により応力が加わるとマイクロクラックが生じ脆化する。 NH_3 ガスのみによる窒化では、常に $\epsilon + \gamma'$ の混合相であるので窒化物が脆く、軟窒化では ϵ の単相になりやすいので脆化が少ない。

いま、使用例として、図 19⁴⁴⁾ に熱間鍛造用金型 (C 0.38%, Cr5.50%, Mo1.50%, V1.00%) を $540^\circ C \times 16h$ イオン窒化したときの硬さ分布曲線を示した。このときの窒化物層は鍛造型として必要な靱性に富む γ' 単相で、黒

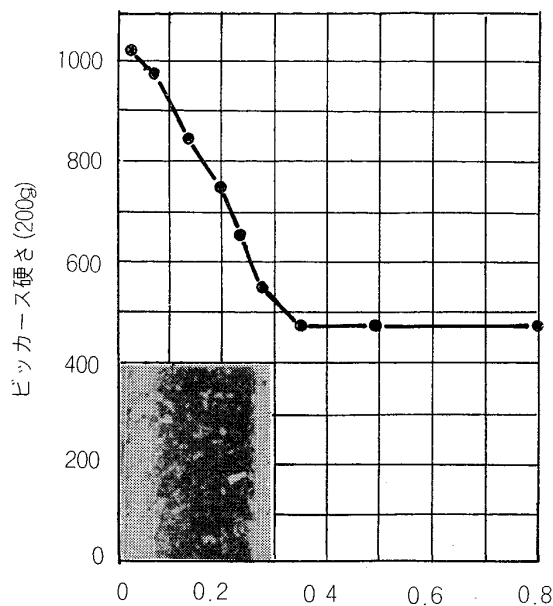


図19 金型鋼 (C 0.35%, Si 1.10%, Cr 5.50%, Mo 1.50%, V 1.00%) のイオン窒化

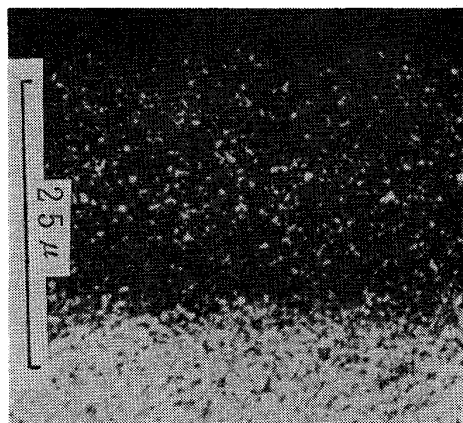


写真6 高速度鋼の低窒素比率によるイオン窒化 (拡散層のみ)

色に見える拡散層は合金元素系の析出窒化物である。写真 6⁴⁴⁾ は、高速度鋼を低窒素ポテンシャルで $500^\circ C \times 30 min$ イオン窒化したもので、切削工具として必要な窒化物層の存在しない黒色に見える拡散層のみである。

これらの結果から、鍛造金型、切削工具に対しては、特別の条件の配慮を必要とし、イオン窒化によつてその性能向上を果たしうる。

表 7⁴⁶⁾ は、イオン窒化した各種鋼材の表面硬さと試験荷重の関係を示すが、荷重の低いときは最表面の硬さが示されるが、荷重が増加すると、拡散層及び基地の硬さも加味されるので、荷重の増加とともに数値はしだいに小さくなる。

8. 窒化後の高周波および浸炭焼入れによる複合熱処理

窒化によつてえられた窒化層の N を有効に利用する目

表 7 イオン窒化した各種鋼材の表面層の硬さ (570°C 処理)

材 料	窒化物層の厚み (μ)	硬 さ (Hmv および Hv)				
		100 g	500 g	1 kg	5 kg	10 kg
純 鉄	9.5~10.5	284	172	165	122	114
S 15C	10.5~12.0	606	492	453	412	397
S 15C*	10.5~11.5	673	526	490	431	415
S 35C	12.0~13.5	642	518	490	432	415
S 35C*	13.0~13.5	690	557	498	441	417
SSM ³ (H)	20.0~21.0	832	826	742	633	600
SACMI	15.5~17.0	1097	1066	1051	951	894
SUS27	10.5~13.0	1206	1183	1103	570	380

S15C*・S35C*: 炭素を入れてイオン窒化したもの

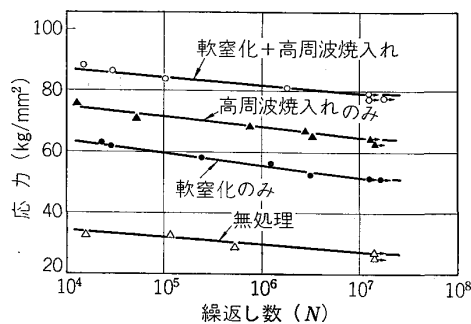


図20 S 48C の塩浴軟窒化+高周波焼入れによる疲労限の向上

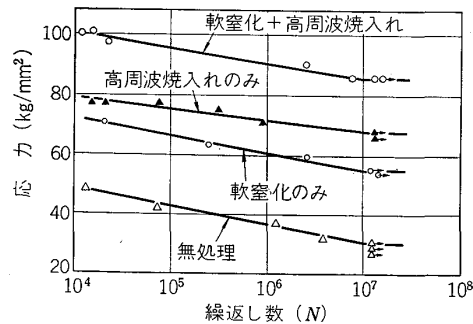


図21 SCM3 の塩浴軟窒化+高周波焼入れによる疲労限の向上

的から、窒化後 γ 状態に加熱し、窒化物層の窒化物を分解させ、同時にNの拡散したオーステナイト状態より急冷することにより、きわめて微細なNを含むマルテンサイト組織をえ、高い硬さと疲労強度をもたせる複合熱処理が、高面圧及び耐摩耗性を必要とする部品に利用されつつある。図 20 及び図 21 は S48C 及び SCM3 を窒化後高周波焼入れしたものの疲労強度⁴⁷⁾を各種処理したものと比較したもので、複合熱処理により疲労強度が向上する。図 22 は窒化後ガス浸炭焼入れしたときの摩耗試験結果⁴⁸⁾で複合熱処理により耐摩耗性が向上し、浸炭処理のとき、Nを含むので浸炭温度は 820°C の低温でよい。

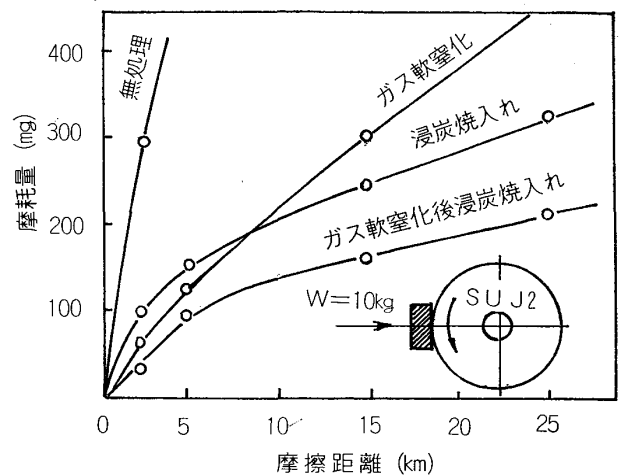


図22 S 15C のガス軟窒化+浸炭焼入れによる耐摩耗性の向上

9. 窒化処理される鋼

前述のように、軟窒化及びイオン窒化される鋼種は、炭素鋼をはじめとして、構造用合金鋼、合金工具鋼としての金型用鋼及び工削用鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼、鉄系焼結合金及び鋳鉄などに、広い範囲使用されている。

とくに、窒化用鋼としてあげられているものには、Al, Cr, Mo などを含むものも多く、硬い窒化層をうるための合金元素として Al, Cr, V, Ti, Mo, Si などがある。Al は硬い窒化物を生成するが、Cr, Mo の共存により硬さ、機械的性質を改善する。このさい $Al+Cr \approx 2\sim 3\%$, $Al < Cr\%$ の条件がある。

わが国で窒化用鋼として規格化されているものは、Al-Cr-Mo 鋼 (SACMI) のみである。

外国規格では 1%Al-Cr-Mo 鋼として、西ドイツの DIN 17211-70 として、34CrAlMo5, 41CrAlMo7, 34CrAlS5, 34CrAlNi7, アメリカでは、ASTM A355-70 として A, B, D, イギリスの BS970 part 2-70 として 905M31 (En41A), 905M39 (En 41B), フランスの NFA 35-551-72 として、30CAD6, 12, 40CAD6, 12 があり、3%Cr-Mo 鋼及び 3%Mo-V 鋼として、西ドイツの

31CrMo12, 39Cr MoV 139, イギリスの 722M24 (En 40B), 897M39 (En 40C), フランスの 30DC 12, 32CDV 13 がある.

析出硬化型窒化鋼として, アメリカには Nitalloy N (3.5Ni-1.2AlCr-Mo), 5Ni-2Al があり, 西ドイツの 31CrMo12, 13CrMoV139 がこれに属する. わが国においても最近 Cr-Mo-V 系を初めとして Cr, Al 等を添加した新鋼種が数種類開発されている.

これらの窒化鋼は, 硬化層が薄くても, 心部強度が高いため 200 kg/mm² 以上のヘルツ応力が得られる.

文 献

- 1) A. FRY: Stahl u. Eisen, 43 (1923), p. 1271
- 2) J. MÜLLER: Metalloberfläche, 9 (1955), 52 (B)
- 3) 小犬丸胤男: 金属 (臨時増刊号), (1977) 3, p. 22
- 4) 野牧 武, 桑山 昇: 金属 (臨時増刊号), (1977) 3, p. 33
- 5) 中村勝郎: 無公害熱処理技術 (工業調査会), (1973), p. 175
- 6) 山中久彦: イオン窒化法 (1976) 7 月 [日刊工業新聞社]
- 7) B. EDENHOFFER: Härtereitechn. Mitt., 29 (1974), p. 105
- 8) B. SCHWEER and B. EDENHOFFER: Klöckner Ikon GmbH 技術資料
- 9) 宮田 武, 伏見慎二: 熱処理, 16 (1976), p. 140
- 10) J. A. LINCOLN: Metal Prog., 104 (1973), p. 73
- 11) Z. ROGALSKI, J. WYSOKOWSKI, W. PANASUIKE, and J. LAMPE: Heat Treatment, (1976), p. 21.
- 12) 日本パーカライジング (株) 技術資料
- 13) 泉山信昭: 無公害熱処理技術 (工業調査会), (1976), p. 141
- 14) 藤沢昭一: 無公害熱処理技術 (工業調査会), (1976), p. 154
- 15) 山本誠次: 金属材料, 17 (1977), p. 105
- 16) 石川島播磨重工業 (株) 技術資料
- 17) M. HUDIS: J. Appl. Phys., 44 (1973), p. 1489
- 18) J. KÖLBEL: Forschungsberichte des Landes Nordrhein Westfalen, (1965) 1555 [Westdeutscher Verlag, Köln]
- 19) 技村瑞郎, 牧村 実, 梶川亨志, 今井孝一, 古都敏, 国瀬 悟: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 1066
- 20) B. EDENHOFFER: Heat Treatment of Metals, (1972) 2, p. 27
- 21) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 673 [McGraw-Hill]
- 22) F. K. NAUMANN and G. LANSCHIED: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1968), p. 677
- 23) K. KELLER: Dissertation of Technische Hochschule, Aachen, (1969), p. 17
- 24) 沢村 宏: 鉄鋼の化学熱力学, (1971), p. 181
- 25) J. D. JACK: Acta Cryst. 5 (1952), p. 404
- 26) B. PRENOSIL: Härtereitechn. Mitt., 20 (1954), p. 41
- 27) 高瀬孝夫, 中村康彦, 牧野正保: 熱処理, 18 (1978), p. 190
- 28) 高橋正一, 村中啓人, 橋爪弘道, 飯田 勝, 五十嵐領優: 三菱重工技報, 9 (1972), p. 35
- 29) 高瀬孝夫, 藤村俣夫, 市井一男: 技苑 (関西大学工業技術研究所発行) 23, p. 19
- 30) 広瀬泰弘, 長田幸男, 市川雅司: 熱処理, 14 (1974), p. 18
- 31) 高瀬孝夫, 中村康彦, 高田良規: 鋳物, 46 (1974), p. 415
- 32) V. A. PHILLIPS and A. U. SEYBOLT: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2415
- 33) W. HAUCH: Z. TZ Prakt. Metallarbeit., 63 (1969), p. 489
- 34) 高瀬孝夫: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 102
- 35) 喜多 清, 松田昭三, 宇野兵衛, 中村 宏, 堀川武, 岡崎章三: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 26
- 36) 喜多 清, 清重正典, 富永昌武: 金属材料, 14 (1974), p. 83
- 37) 石川島播磨重工業 (株) 技術資料
- 38) 今井勇之進, 香川博幸: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 290
- 39) G. R. BOOCKER, J. NORBURY, and A. L. SUTTON: J. Iron Steel Inst., 183 (1957), p. 205
- 40) 阿部吉彦: 金属 (臨時増刊号), (1977) 3, p. 33
- 41) 渡辺敏幸, 磯川憲二: 金属材料, 17 (1977), p. 82
- 42) 東京熱処理工業 (株) 技術資料
- 43) 野牧 武, 桑山 昇: 金属 (臨時増刊号), (1977) 3, p. 35
- 44) B. EDENHOFFER: Heat Treatment of Metals, (1974), p. 60
- 45) 小犬丸胤男, 中泉恒男: 日本熱処理技術協会第 9 回学術講演大会 (1979, 11 月) 予稿集, p. 25
- 46) 日本電子工業 (株) 技術資料
- 47) 池永 勝, 嵯峨敏郎, 亀井 清, 高瀬孝夫: 熱処理, 19 (1979), p. 8
- 48) 池永 勝, 木下博文, 多田雅秀: 機械技術, 27 (1979), p. 51