

鋼のプラズマ窒化における窒素濃度分布予測技術

平岡 泰^{*1}, 井上幸一郎^{*2}

Prediction of Nitrogen Distribution in Steels after Plasma Nitriding

Yasushi Hiraoka and Koichiro Inoue

Synopsis

This study attempts to make a simulation of plasma nitriding that can apply for commercial steels. Steels added with silicon, chromium, molybdenum, vanadium and tungsten based on JIS-S40C were nitrided at 773 K for several times under the conditions of whether the compound layer is formed or not. Afterward, the nitrogen concentration of these steels were measured by electron probe micro analyzer and the microstructures were observed by optical microscope. For deciding the surface boundary condition of diffusion layer, total transferred nitrogen changed by nitriding time, P_{NH_3} (partial pressure of ammonia) and alloy elements was calculated from the measured nitrogen-depth profiles. Then the reaction rate constant K which decides the amount of generation of alloy nitride per unit time were calculated as same method as the former report used by the nitrogen-depth profile of steels at 773 K. The alloy nitrides were considered to be CrN, Mo_2N , and VN at 773 K. The simulation that considers these transferred nitrogen, reaction rate constant of alloy elements and the composition of alloy nitrides can predict the nitrogen concentration distribution in diffusion zone at given nitriding temperature, time, P_{NH_3} and composition of alloy elements.

Furthermore the incubation time of the formation of compound layer was confirmed in some nitride conditions and steels. The formation of compound layer after incubation time was confirmed at the time when the most surface nitrogen concentration in diffusion zone is larger than the nitrogen concentration decided by component of the steel. The thickness of compound layer related by nitriding time were measured by optical micrographs and then the rate constant of compound layer thickness was calculated. The thickness of compound layer can be calculated considering the incubation time of formation of compound layer in steels and the rate constant of P_{NH_3} .

1. 緒言

窒化処理は浸炭や高周波焼入れなどと並んだ代表的な表面硬化処理の一つであり、自動車部品、金型、ステンレス部品、またチタンなど非鉄合金までその用途は多岐にわたる。

窒化処理のメリットは、表面に高硬度な硬化層と圧縮残留応力が得られるため耐疲労性・耐摩耗性などの改善が可能であり、また鋼の場合には変態点以下で処理するため他の表面硬化処理と比較してひずみが少ないことである。

窒化処理後の鋼材表面の主な組織構成は、最表面に鉄

の窒化物である化合物層、またそれより内部は鋼中に窒素が固溶した、あるいは窒化物を形成する合金元素が含まれていれば合金窒化物が鋼中に析出した拡散層と呼ばれる2つの層で構成されている¹⁾。窒化処理によって部品の疲労強度などの特性を効率よく向上させるには、この化合物層と拡散層の構成をコントロールすることが非常に重要となる。金型の分野を例にとると、ダイカスト金型においては表面硬さを適度に抑えた浅い窒化処理で、化合物層の生成も可能な限り避けることにより耐ヒートチェック性が向上することが知られている。また、温・熱間鍛造金型ではダイカスト金型用の窒化拡散

2010年3月3日受付

*1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

*2 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

層よりも深くなるよう処理し、硬質の化合物層も利用することで摩耗を抑制し金型寿命の改善を図る²⁾。このように対象となる製品によって窒化層の構成の最適化が図られている。金型に限らず、こうした窒化層の構成と寿命などの知見が明らかになるにつれ、窒化層の構成をコントロールしたいという要求が高まっている。例えば、ハードの面からは、化合物層が生成し難い窒化が可能なラジカル窒化法³⁾や、最適な窒素ポテンシャルになるよう炉内雰囲気制御できる装置⁴⁾などが開発されている。また、理論的な面からは窒化特性の予測モデルを検討した研究も行われている。例えばSunら⁵⁾の合金窒化物の析出を考慮した窒素濃度分布予測モデルや、Kamminga⁶⁾らによる合金元素の窒素トラップモデルがある。しかしながら、これらは特定の鋼種に限定した解析にとどまっており、適用鋼種を拡大すると計算結果の不一致が報告されている⁶⁾。さらに、こうした予測技術を支える窒化現象の機構解明も十分ではない。例えば、拡散層表面の境界条件については、窒化条件の影響に関する報告はある⁷⁾が、鋼材組成の影響については明確でない。このように窒化の予測モデルに関して多くの報告はあるものの、実用的にはまだ十分ではない。

本研究は、シリコン、クロム、モリブデン、バナジウム、タンゲステン（以下Si, Cr, Mo, V, W）を広い範囲で変化させた0.4% C鋼にプラズマ窒化処理したときの鋼材表面の境界条件を明確にし、また拡散層の成長挙動を前報で報告した⁸⁾窒化物析出のkineticsを考慮した拡散モデルにより解析することで、実用鋼で窒化後の窒素濃度分布や化合物層厚さの予測が可能な窒化シミュレーション技術の開発を目的とした。

2. 実験方法

JIS-S40Cを基本鋼種としてダイス鋼で多く添加されるSi, Cr, Mo, V, Wの5元素を系統的に変化させたTable 1に示す組成の合金を、真空高周波誘導炉で溶解し30 kgの鋼塊を作製した。これらの鋼塊を1473 Kで42 mm × 42 mmの角材に鍛造した後、断面における1/4高さ位置より10.5 mm × 10.5 mm × 50 mmの試験片を切り出した。この角柱をダイス鋼の一般的な焼入れ温度である1303 Kの温度で1.8 ks保持した後に油冷し、873 K × 3.6 ksで2回焼戻した。焼入れも焼戻しもソルトバス中で行った。熱力学計算ソフトThermo-Calcで計算した状態図から、焼入れ温度1303 Kでは0.5 ~ 1 mass% V添加したSteel G, Hは γ とMC炭化物の2相域、また6 mass% W添加したSteel Jは γ とM₆C炭化物の2相であり、その他鋼種についてはすべて γ 単相である。また、焼戻し温度の873 Kでは各鋼種とも合金炭化物やセメントライトが生成する。焼入・焼戻し処理後、表面を0.5 mm研削した後に、ラジカル窒化処理に供した。ラジカル窒化炉は、日本電子工業(株)製JRN-4040VSを使用した。ラジカル窒化処理条件は、773 Kで種々の時間保持後、炉冷を実施した。その他の条件としてはバイアス電圧420 V、炉内圧力130 Pa、また炉内雰囲気はNH₃ガスとH₂ガスを用い、ガス流量比を1:4 ~ 4:1へ変化させた。このとき、例えばガス流量比1:4であればアンモニア分圧P_{NH₃}=26 Pa、2:3であればP_{NH₃}=52 Pa、また4:1であればP_{NH₃}=104 Paと以後、表記する。ラジカル窒化処理は、従来のプラズマ窒化処理のようなイオン衝突による被処理材の加熱ではなく、被処理材の加

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Ni	Cr	Mo	V	W
JIS-S40C	0.4	0.2	0.1	0.05	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Steel A	0.4	0.99	0.1	0.05	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Steel B	0.4	0.2	0.1	1	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Steel C	0.4	0.2	0.1	2.99	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Steel D	0.39	0.21	0.1	6.01	< 0.01	< 0.01	< 0.0
Steel E	0.4	0.2	0.1	0.05	1.49	< 0.01	< 0.01
Steel F	0.4	0.2	0.1	0.06	3	< 0.01	< 0.01
Steel G	0.39	0.2	0.1	0.06	0.01	0.5	< 0.01
Steel H	0.39	0.2	0.1	0.06	< 0.01	0.98	< 0.01
Steel I	0.39	0.2	0.1	0.05	< 0.01	< 0.01	2.99
Steel J	0.4	0.2	0.1	0.05	< 0.01	< 0.01	6.09

熱は外部加熱装置を使って行われる。ただし、設定温度に対して適切なバイアス電圧でなければ、イオン衝突による被処理材の温度上昇が起こりうる可能性はある。今回の条件範囲では被処理材の温度上昇はほとんど見られず、炉の設定温度と同じであることを熱電対により直接被処理材の測温を行い確認している。ラジカル窒化後、10 mm × 10 mm × 50 mm 長さの試験片中央部から横断面で切り出し、光学顕微鏡組織観察、EPMAによる窒素濃度分布測定、また試験片表面をX線回折（以下XRD）測定を実施し化合物層の組成を解析した。EPMAによる窒素濃度の測定は、検量線法により求めた⁸⁾。

3. 実験結果

3. 1 光学顕微鏡組織

代表的な鋼種の光学顕微鏡組織を Fig.1 に示す。最表面の白層はすべて Ni メッキ層である。ラジカル窒化条件は、 $P_{NH_3}=26$ Pa, バイアス電圧 420 V, 773 K にて、Steel A は 1.8 ks, Steel D, F, G は 10.8 ks, Steel J については 6.0 ks で処理した。これらの条件では、光学顕微鏡組織観察からは化合物層の生成は認められない。また、心部組織は焼戻しマルテンサイト組織となっている。

3. 2 窒素濃度分布

Fig.2 は代表的な鋼種について、 $P_{NH_3}=26$ Pa, バイアス電圧 420 V, 773 K にて Steel A は 1.8 ks, Steel B は 18

ks, Steel C ~ Steel H は 10.8 ks, そして Steel J は 6.0 ks の条件にて窒化後の窒素濃度分布を測定した結果である。Steel C ~ Steel H は 10.8 ks で同一条件で処理しているが、Steel E ~ H と比較して Cr 添加した Steel C, D は最表面の窒素濃度が他の鋼種と比べ高く 0.5 ~ 1 mass% であり、さらに拡散層深さは約 50 ~ 100 μ m と浅くなっている。合金組成の違いによる窒素濃度分布の差異は、鋼中の Cr, Mo, V など窒化物生成元素が $CrN^{9),10)}$, $Mo_2N^{11)}$, $WN^{11)}$ などの合金窒化物を形成することが原因とされている。拡散層の成長はこうした窒化物の析出と窒素の拡散により律速されている⁸⁾。また、Steel B のみ化合物層の生成が認められている。Si, W が添加されている Steel A, J については、後述するように化合物層が生成しやすく、窒化物析出の反応速度定数 K の値を計算するために比較的短時間で処理している。

Fig.3 は Steel D について P_{NH_3} を変化させたときの窒素濃度分布の実測値である。この結果より、同じ鋼材成分でも窒化条件の違いにより窒素濃度の分布は異なる。 $P_{NH_3}=26$ Pa 以外の材料については化合物層の生成が認められた。Fig.4 に光学顕微鏡組織を示す。化合物層の生成については、窒素ポテンシャルを化合物層が生成しない範囲⁴⁾ に抑制しなければ原理的にどのような鋼材成分でもある潜伏期を経て生成するものと考えられている¹²⁾。したがって、同じ窒化条件であっても鋼材組成によっては、また同じ鋼材成分でも窒化条件によっては化合物層が生成する可能性があり、窒化層の深さや分布形状も異

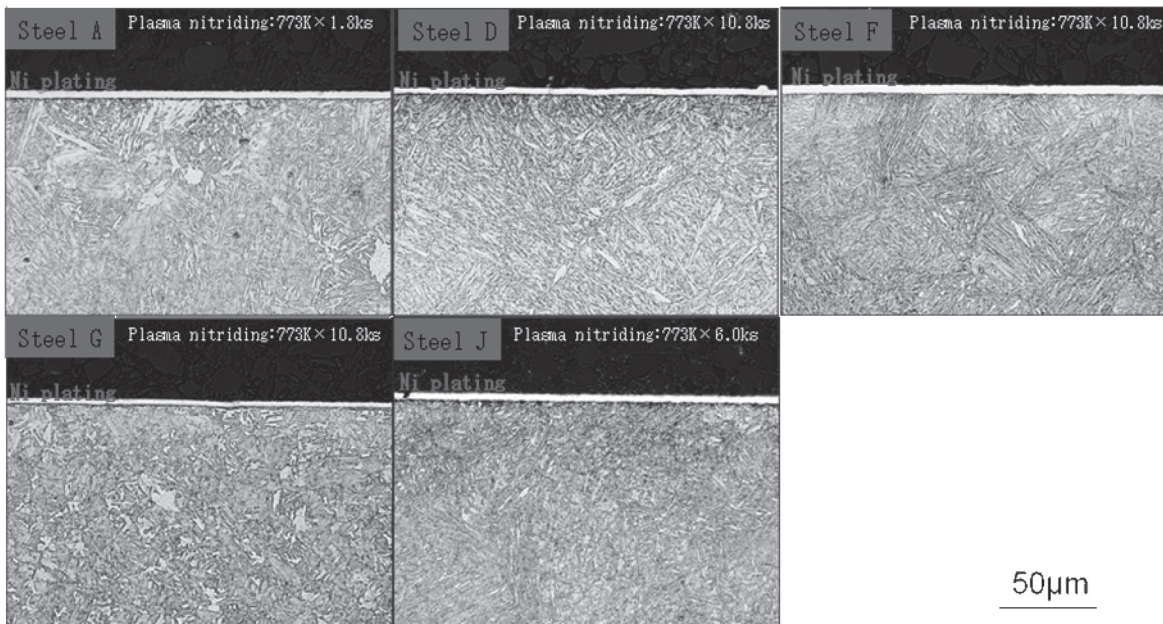


Fig.1. Optical micrographs of specimens after plasma nitriding, 773 K × 1.8 ~ 10.8 ks, $P_{NH_3}=26$ Pa, 420 V.

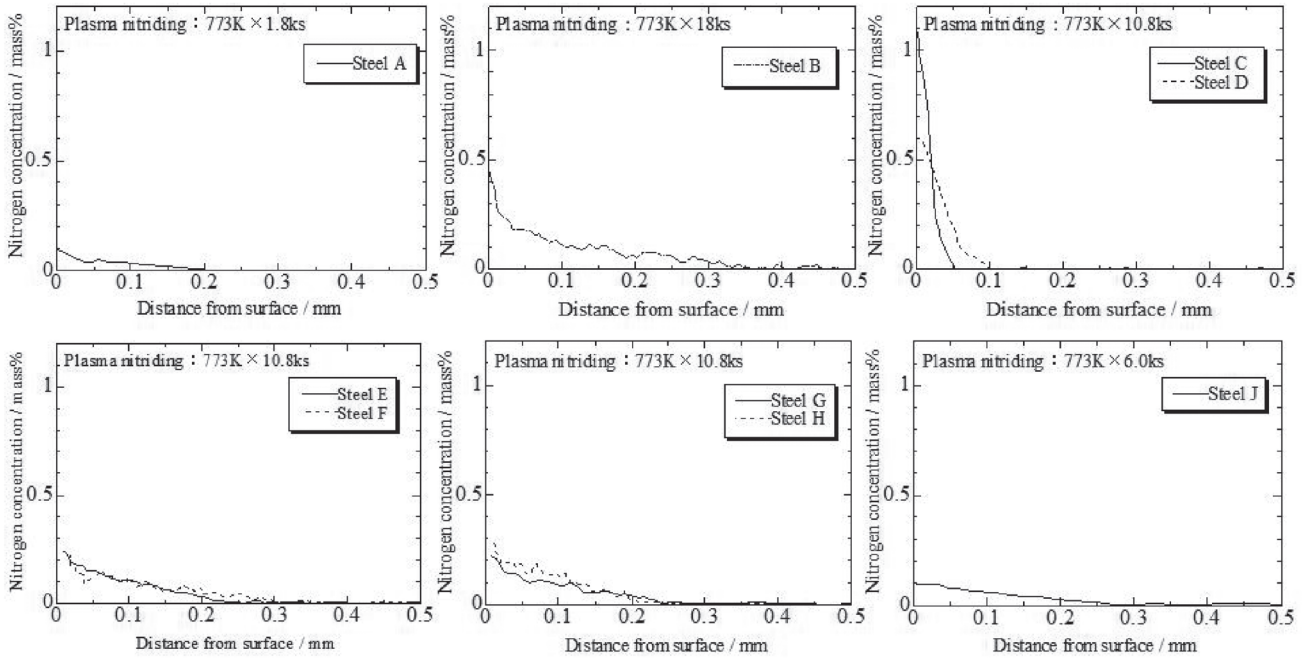


Fig.2. Nitrogen distribution of specimens after plasma nitriding, 773 K×1.8~10.8 ks, P_{NH_3} =26 Pa, 420 V.

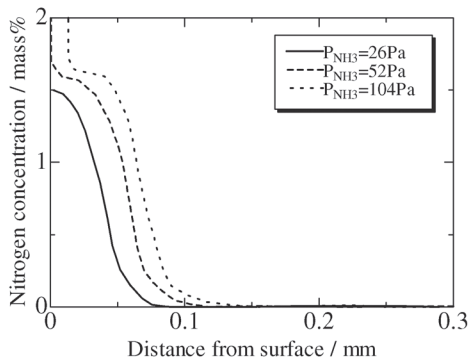


Fig.3. Nitrogen distribution of Steel D after plasma nitriding, 773 K×18 ks, P_{NH_3} = 26~104 Pa, 420 V.

なる。

3. 3 XRD測定結果

Fig.5はSteel Cを、温度773 K、バイアス電圧420 V、 P_{NH_3} =104 Paにて72 ks窒化処理した後の鋼材表面のXRD測定を実施した結果である。主に γ' 相¹³⁾と母材 α 相のピークが認められる。また、他の供試材、他の窒化条件についても実施したところ、化合物層厚さがそれぞれ異なるため、 γ' 相、 α 相のピーク強度は異なるものの、認められる主な構造は γ' 相と α 相の2つであり、ラジカル窒化処理後に生成する化合物層は γ' 相が主体であると考えられる。

4. 考 察

4. 1 鋼材表面から侵入する窒素量

前報では、拡散層の境界条件を化合物層としており、拡散層表面に供給される窒素量は、鋼材組成できまる窒素量、すなわち合金窒化物を形成する分と母材に固溶量の和が、いったん最表面に供給されるものと仮定して拡散層内の窒素濃度分布を計算した。こうした境界条件は、塩浴窒化処理のような窒化開始と同時に化合物層が生成し始めるような場合のみ成立すると考えられる。特にラジカル窒化処理においては、化合物層が付き難い処理となっており、雰囲気から鋼材に侵入する窒素侵入速度を考慮しなければならない。

Fig.6はSteel Dについて P_{NH_3} を変えたときの表面から侵入する窒素量を縦軸に、窒化処理時間を横軸にとり示したグラフである。表面から侵入する窒素量は、Fig.3で得られるような窒素濃度分布の面積 (mass% × m) から、鉄の密度 (kg/m³)¹⁴⁾を用いて重量 (kg/m²)へ変換して求めた。ただし、鉄に窒素のみ固溶しており、鉄の密度は窒素が固溶しても変わらないものとして計算した。このグラフより、表面から侵入する窒素量は単位時間あたり一定であり、 P_{NH_3} によりその量が異なることがわかる。また、 P_{NH_3} =104 Paにおいて変曲点がみられ、この変曲点を境に長時間側では、化合物層の生

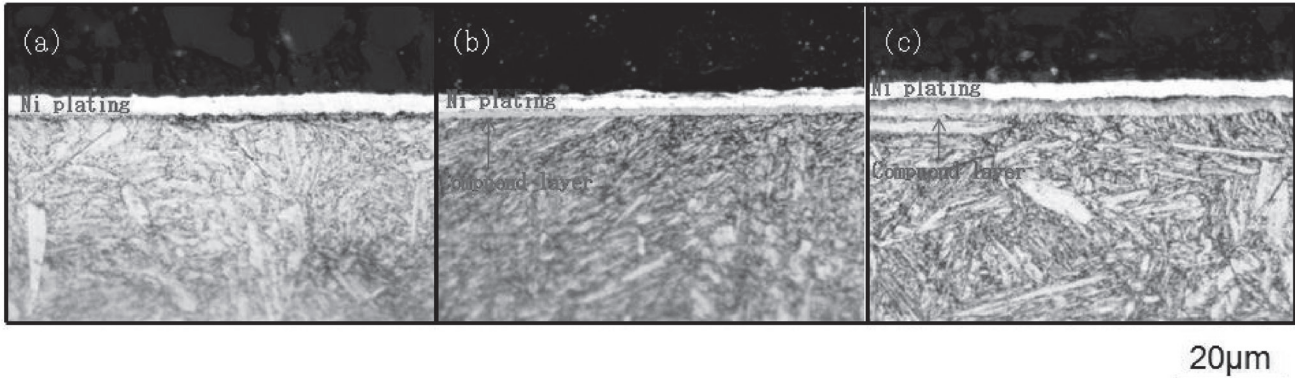


Fig.4. Optical micrographs of Steel D after plasma nitriding, 773 K×18 ks, P_{NH₃}= (a)26 Pa, (b)52 Pa, (c)104 Pa, 420 V.

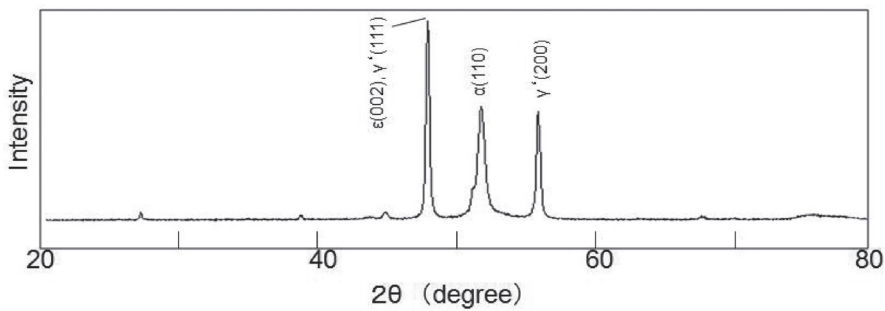


Fig.5. XRD pattern of Steel C after plasma nitriding, 773 K×72 ks, P_{NH₃}=104 Pa, 420 V.

成が認められることから、化合物層の生成により表面の境界条件が変わったものと推察される。その他の測定点については、いずれも化合物層の生成は認められていない。この化合物層が生成しない範囲での P_{NH₃} と単位時間あたり鋼材表面から侵入する窒素量 (dC/dt) の関係は、化合物層が生成しない範囲での Fig.6 のグラフの傾きを縦軸に、アンモニア分圧を横軸にとることにより Fig.7 のように示される。この結果よりアンモニア分圧と単位時間当たりの窒素侵入量の関係として以下の式が導出される。

$$\frac{dC}{dt} = 9.43 \times 10^{-9} P_{NH_3} [Pa] - 4.35 \times 10^{-8} \quad [kg / (m^2 \cdot sec)] \quad \dots (1)$$

さらに、Fig.8は鋼材表面から侵入する窒素量に及ぼす合金元素の影響を調査するために Steel A, D, F, G, J を用いて、P_{NH₃}=26 Pa, 723 Kで種々の窒化時間保持したときの、表面から侵入する窒素量と窒化時間の関係を示したものである。今回の条件でいずれの鋼種においても化合物層の生成は認められていない。この結果から、鋼材の組成が異なっても表面から侵入する窒素量はおおよそ一定とみなせ、化合物層の生成が認められず、P_{NH₃}=26~104 Pa, 電圧 420 V, 温度 723 Kにおいてガス組成を変化させた場合の表面からの窒素侵入量は鋼材組

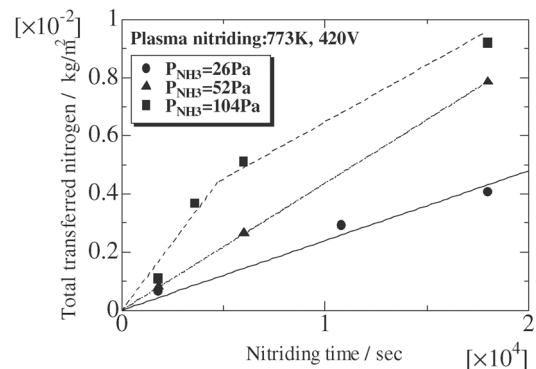


Fig.6. Relationship between total transferred nitrogen and nitriding time for Steel D, calculated from the measured nitrogen-depth profiles.

成に関らず式(1)で示される。

4. 2 拡散層の計算方法

前節の式(1)を境界条件を用いて拡散層の窒素濃度分布予測を試みる。拡散層内の窒素濃度分布は前報で報告したように窒化物析出の kinetics を考慮したモデルで計算し⁸⁾、拡散層表面からの窒素の拡散は次に示す Fick の第2法則を差分法により数値解析した。

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで Dは α 鉄中窒素の拡散定数¹⁵⁾ を, tは時間, Cは窒素濃度を, xは深さ方向への距離を表す. 表面から供給される窒素は式(1)に従い与えられ, そのとき最表面に固溶できる窒素は, 鋼中に含まれる合金元素がすべて窒化物を形成したと仮定した場合の窒素濃度と α 鉄中の窒素の固溶限の合計まで見かけ上固溶できると仮定した. α 鉄中の最大窒素固溶量は, 次式¹⁶⁾ に示す純鉄の値を使用した.

$$C_N = 12.3 \exp\left(\frac{-4175.9}{T[K]}\right) [\text{mass}\%] \dots \dots \dots (3)$$

Tは窒化温度を表す. その後, 固溶した一部の窒素は窒化物として析出し, 残りが式(2)に従い内部に拡散すると仮定した. 窒化物となった窒素はその場に固定され, 拡散には関与しない. また, 合金窒化物の析出は, 次式により計算する.

$$\rho_{MeN} \frac{\partial V_{MeN}(t,x)}{\partial t} = K[C_N(t,x) \cdot C_{Me}(t,x)] \dots \dots \dots (4)$$

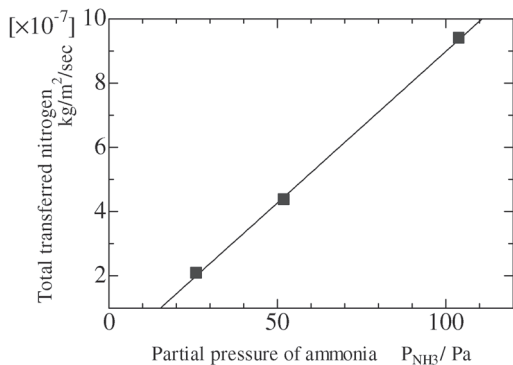


Fig.7. Relationship between total nitrogen transferred nitrogen and partial pressure of ammonia.

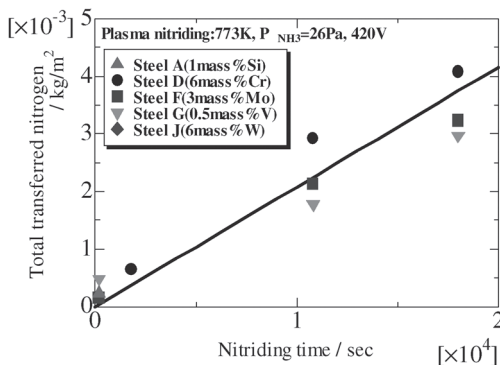


Fig.8. Relationship between total transferred nitrogen and nitriding time for Steel A,D,F,G,J, calculated from the measured nitrogen-depth profile.

ρ_{MeN} は窒化物の密度, V_{MeN} は窒化物の体積, tは時間, Kは反応速度定数, および C_N , C_{Me} は α 鉄中の固溶窒素, α 鉄中の窒化物を形成していない合金元素量である. 考慮した窒化物は, CrN, Mo₂N, VN, WN また Si については Si と N の比が重量 % で約 1:1 の窒化物を仮定した¹¹⁾. また, 反応速度定数 K の値は, 温度依存性があるものと考えられるため 773 K における反応速度定数を求めた. Fig.2 における化合物層が生成しない条件での各供試材の窒素濃度分布より, 前報¹¹⁾ と同様に各元素の反応速度定数を求めた値を Fig.9 に示す. いずれの元素も前報で報告の 823 K の値より小さな値である. 特に, Si, W は他の元素に比べ 1~2 桁小さく, 実質的にこれらの元素は窒化物を作らないとして差し支えない. また, Cr の値は添加量が増えると共に増加する⁸⁾.

4. 3 窒素濃度分布の計算方法と 実用鋼での検証

Fig.6 の $P_{NH_3}=104 \text{ Pa}$ のデータからみられるように化合物層が生成するまでには潜伏期が存在するものと考えられる. Fig.10 は, Steel D について Fig.5 と同様に P_{NH_3} を 3 水準変えたときの窒化時間と拡散層最表面の窒素濃度を示している. 白抜きで示されるデータは, 化合物層の生成はみられず, 黒塗りで示されるデータは化合物層の生成がみられている. いずれの条件においても表面窒素濃度は窒化時間が増すにつれて増加しながら, ある一定量に達すると飽和している. この飽和量は, 添加されている 6 mass%Cr が, すべて CrN を形成した分の窒素濃度と α 中に固溶している窒素濃度の和になっているものと思われる. この結果から, 化合物層が生成するのはいずれも表面窒素濃度がある一定量に達した後であり,

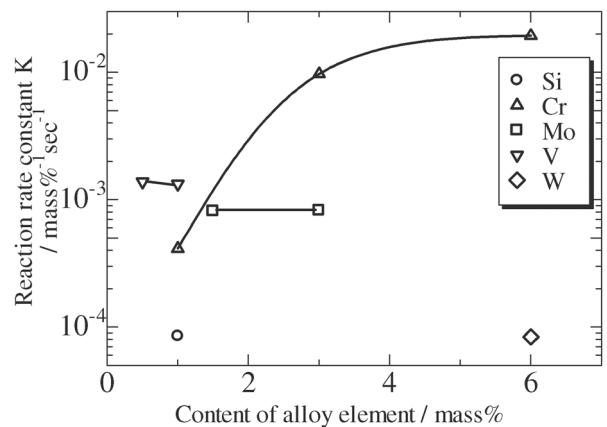


Fig.9. Relationship between content of alloy element and reaction rate constant.

Steel Dが化合物層を生成するまでに拡散層に含有することができる最大の窒素濃度が存在するものと考えられる。また、Fig.11はFig.7を長時間側までデータを拡張したものである。solidで示される化合物層が生成したデータからわかるように同じ窒化条件でも鋼種ごとに化合物層が生成する潜伏期は異なる。こうした潜伏期の違いは、鋼種ごとに拡散層に含有できる最大の窒素濃度がそれぞれ異なるためと考えられる。そこで鋼種ごとに含むことができる最大窒素濃度を求めた。

Fig.12, Fig.13に6 mass%Cr, 6 mass%W添加したSteel D, Jについての実測値と計算結果の比較を示す。実線で示される実測値は、バイアス電圧420 V, $P_{NH_3}=104$ Pa, 773 Kで72 ks窒化処理したときの拡散層の窒素濃度分布である。どちらの鋼種においても窒化後の最表面には化合物層が確認されている。4.2節の仮定では、拡散層の見かけの固溶限として鋼中に含まれる合金元素がすべて窒化物を形成したと仮定した時の窒素量と α 鉄中に固溶できる窒素量の合計としている。このように仮定して計算したものがcalculated (1)の計算結果である。Steel Dについてはこのような仮定により、よく一致する計算結果が得られている。しかし、Steel Jについては実測値と大きく異なる結果が得られている。これは、Steel Jが、773 Kにおける拡散層の見かけの固溶限が上述の仮定よりも小さいことを示している。calculated (2)は、実測値と計算値の2乗和が最も小さくなるように拡散層の見かけの固溶限を決めて計算した結果である。この結果から、6 mass%W添加したSteel Jの見かけの固溶限は、0.1417 mass%となる。同様にSi, Mo, V添加されたSteel A, Steel F, Steel Gについて計算した結果を含め、各元素についてまとめたものをTable 2に示す。

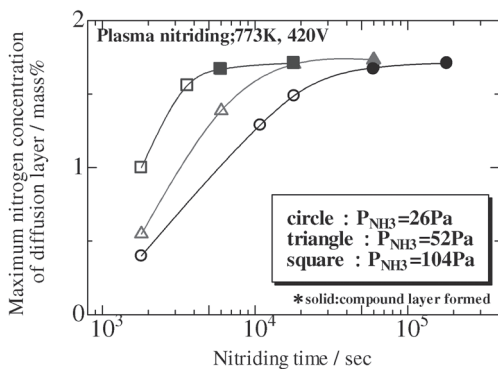


Fig.10. Relationship between maximum nitrogen concentration of diffusion layer and nitriding time in Steel D after plasma nitriding.

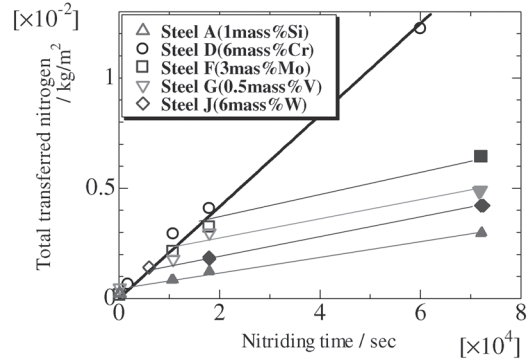


Fig.11. Relationship between total transferred nitrogen and nitriding time for Steel A,D,F,G,J, calculated from the measured nitrogen-depth profile.

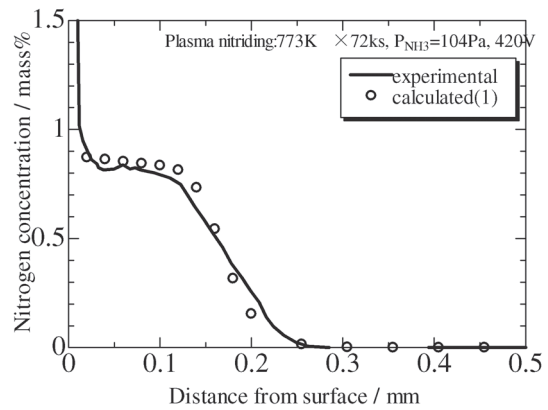


Fig.12. Comparison of the calculated and experimentally measured nitrogen profile of Steel D after plasma nitriding, 773 K \times 72 ks, $P_{NH_3}=104$ Pa, 420 V.

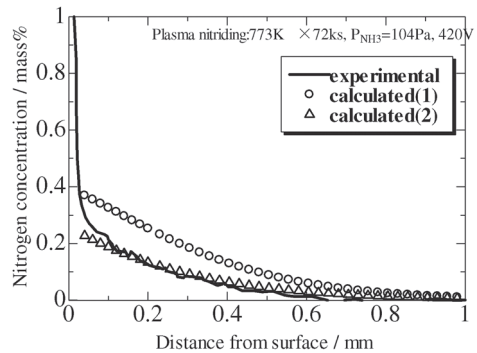


Fig.13. Comparison of the calculated and experimentally measured nitrogen profile of Steel J after plasma nitriding, 773 K \times 72 ks, $P_{NH_3}=104$ Pa, 420 V.

Cr, Mo, V 添加した鋼種については4.2節の仮定, すなわち鋼中に含まれる合金元素がすべて窒化物を形成したと仮定した分の窒素濃度および α 鉄中に固溶できる窒素濃度の合計とおおよそ一致しているが, Si, W 添加した鋼種についてはかなり小さな値となる.

この見かけの固溶限が小さくなる理由は, 前報では823 Kでの結果について報告しているが, 今回の結果は773 Kで行っているため, 合金窒化物の組成が変わっているか, 析出の進行が非常に遅いものと推察する. 上述の計算結果よりみかけの固溶限に相当する窒化物の組成比率をおおよそ求めると, SiではSi:N=8:1, WではW:N=5:1に相当し, 窒化物組成が変化しているとも考慮しにくい. また, この程度の組成の窒化物が生成すると仮定しても窒化特性にほとんど影響がないものと思われる. これらの現象についてはさらなる考察が必要であるが, ここでは, 773 KにおいてはSiとWの析出は考慮しないものとして今後の計算を行った.

以上の結果を用いて, 実用鋼についてシミュレーショ

ンの検証を行った結果を示す. 鋼種はTable 3に示すSteel KとSteel Mを用いた. Steel KはJIS-SKD61に, Steel MはJIS-SKD11に相当する鋼である. Fig.14はSteel Lについて $P_{NH_3}=104 Pa$, バイアス電圧420 V, 773 Kで6~36 ksの窒化処理したものと, Fig.15はSteel Kについて $P_{NH_3}=26 \sim 104 Pa$, バイアス電圧420 V, 773 Kで18 ksの窒化処理したものについて計算値と実測値を比較したグラフである. なお, Fig.14では6 ks, Fig.15では $P_{NH_3}=26, 52 Pa$ の窒化条件では化合物層の生成は観察されていない. Steel KとSteel MはCr, Mo, Vの複数の窒化物形成元素を含む. この場合の合金窒化物の析出は, 前報で報告したように固溶している窒素が窒化物形成傾向の強い順に式(4)に従って個々に析出させるものとした⁸⁾. 計算結果が示すように, 合金組成によって異なる窒素の見かけの固溶限と合金窒化物析出のkineticsを考慮した本予測手法により窒化後の窒素濃度分布が予測できることが確認された.

Table 2. Appearance solubility limit of nitrogen in steels at 773 K (mass%).

1 mass%Si (Steel A)	6 mass%Cr (Steel D)	3 mass%Mo (Steel F)	0.5 mass%V (Steel G)	6 mass%W (Steel J)
0.1179	1.6546	0.1887	0.1409	0.1417

Table 3. Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Cr	Mo	V
Steel K	0.4	1	5.3	1.2	0.85
Steel L	0.97	0.9	8.3	2	0.2
Steel M	1.5	0.3	11.3	0.8	0.8

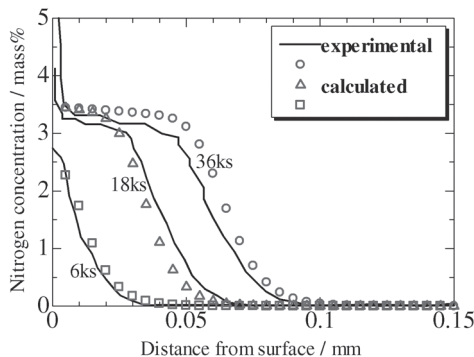


Fig.14. Comparison of the calculated and experimentally measured nitrogen profiles of Steel L after plasma nitriding, 773 K \times 6~72 ks, $P_{NH_3}=104 Pa$, 420 V.

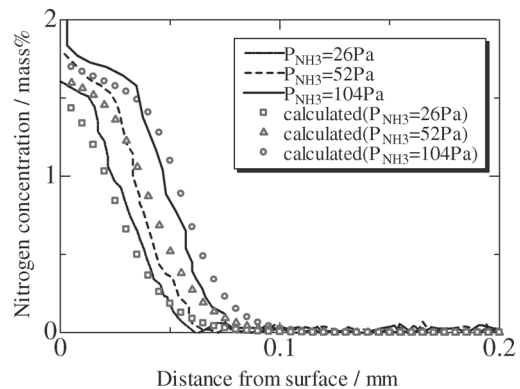


Fig.15. Comparison of the calculated and experimentally measured nitrogen profiles of Steel K after plasma nitriding, 773 K \times 18 ks, $P_{NH_3}=26 \sim 104 Pa$, 420 V.

4. 4 化合物層の成長挙動

前節までに、ラジカル窒化は化合物層が生成し難い処理であるが条件によっては生成することが確認された。Fig.16はSteel Dについて P_{NH_3} を 26, 52, 104 Pa と変えた時の窒化時間と化合物層厚さの2乗の関係を示したものである。この結果より、化合物層の成長は放物線則に従うことが分かる。また、化合物層が生成し始める潜伏期間は窒化条件ごとに異なることも分かる。Fig.17はFig.16の結果の傾きから化合物層成長の速度定数を求め、 P_{NH_3} を横軸にとったグラフである。このグラフより化合物層成長の速度定数と P_{NH_3} の間に、次式のような関係がみられる。

$$k = -4.05 \times 10^{-5} + 3.56 \times 10^{-6} P_{NH_3} \quad [\mu m^2 / sec] \quad R = 0.99$$

..... (5)

次に、化合物層が生成し始めるまでの潜伏期を求めた。Fig.18は、Cr, Mo, Vの複数の窒化物形成元素が

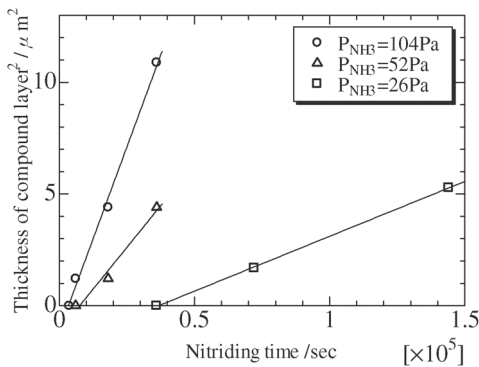


Fig.16. Relationship between thickness of compound layer of Steel D and nitriding time after plasma nitriding, 773 K, $P_{NH_3}=26\sim 104$ Pa, 420 V.

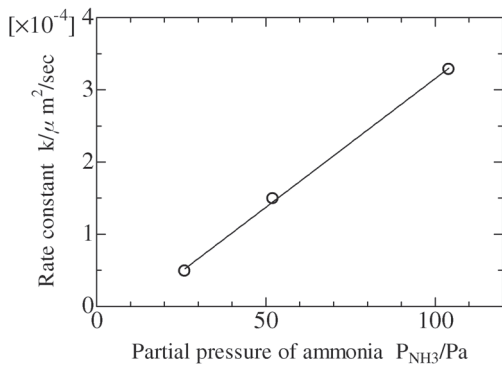


Fig.17. Relationship between partial pressure of ammonia and rate constant.

添加された Table 3 に示す実用鋼について化合物層が形成した前後の拡散層最表面の窒素濃度を調査した結果である。Fig.18の縦軸は、拡散層最表面の窒素濃度を示しており、横軸は、前節で仮定した見かけの固溶限度である。また、窒化処理は、 $P_{NH_3}=104$ Pa, バイアス電圧 420 V, 773 K にて 18 ~ 72 ks にて行った。○で示される化合物層の生成する窒素濃度は、横軸と縦軸の等値線上におおよそ位置し、式(5)から算出される窒素濃度から化合物層の生成を予測できるものと考えられる。すなわち、化合物層の生成条件は式(1)で示される表面からの侵入窒素量と内部に拡散する窒素量のバランスにより拡散層の表面の窒素濃度が鋼中に含まれる合金元素がすべて窒化物を形成したと仮定した分の窒素量および α 鉄中に固溶できる窒素量の合計となることである。

上述の式(5)と化合物層の潜伏期の計算方法により化合物層厚さを実用鋼で予測した結果を Fig.19 に示す。

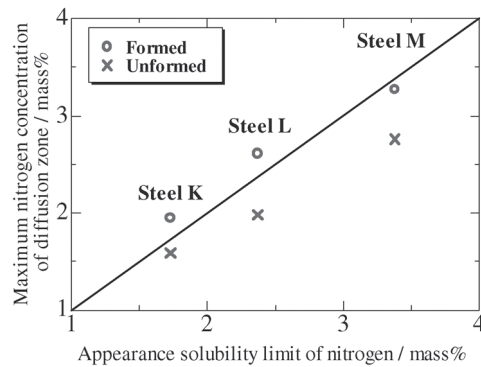


Fig.18. Maximum nitrogen concentration of diffusion zone before or after compound layer formation for Steel K, L, M.

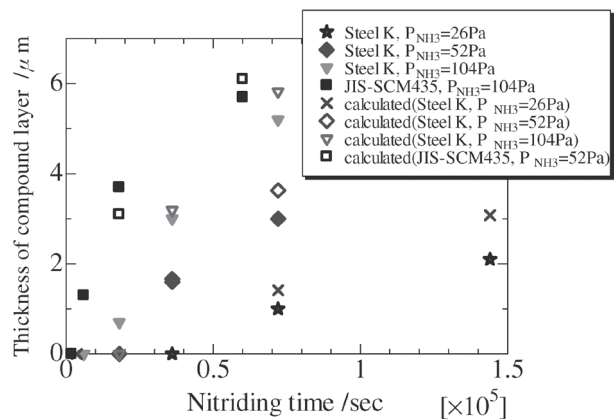


Fig.19. Comparison of the calculated and measured thickness of compound layer of Steel K and JIS-SCM435 after plasma nitriding, 773 K, $P_{NH_3}=26\sim 104$ Pa, 420 V.

用いた鋼種は、Steel K と JIS-SCM435 であり、窒化条件は、773 K、バイアス電圧 420 V とし、Steel K については P_{NH_3} を 26, 52, 104 Pa の 3 水準、JIS-SCM435 については $P_{NH_3}=104$ Pa で時間を変えて処理した結果である。この結果から上述の計算方法にて、鋼材組成の異なる鋼種に対しても化合物層厚さを大まかに計算することが可能である。

5. 結 言

本研究により、プラズマ窒化を用いて、バイアス電圧 420 V、処理温度 773 K の場合、合金組成、アンモニア分圧、処理時間から窒素濃度分布と化合物層厚さを求めることができる。以下に、得られた結論を示す。

- (1) 化合物層が生成しない範囲では、表面から侵入する窒素量は合金組成には依存しないアンモニア分圧 P_{NH_3} の関数として次式に示される。

$$k = -4.05 \times 10^{-5} + 3.56 \times 10^{-6} P_{NH_3} \quad [\mu m^2 / sec] \quad R = 0.99$$

- (2) 拡散層内の窒素濃度分布は前報¹¹⁾に基づく合金窒化物の析出を考慮した窒素濃度分布の予測モデルにより計算可能である。ただし、鋼の 773 K における Si と W の窒化物の析出は考慮しないものとする。

- (3) 化合物層厚さの予測は、次式の数値定数を用いて計算することができる。

$$\frac{dC}{dt} = 9.43 \times 10^{-9} P_{NH_3} [Pa] - 4.35 \times 10^{-8} \quad [kg / (m^2 \cdot sec)] \quad R = 0.99$$

ただし、化合物層の生成条件は式(1)で示される表面からの侵入窒素量と内部に拡散する窒素量のバランスにより拡散層の表面の窒素濃度がすべて窒化物を形成したと仮定した分の窒素量および α 鉄中に固溶できる窒素量の合計以上とすることで精度良く計算できる。

(文献)

- 1) 高瀬考夫: 鉄と鋼, 66(1980), 1423.
- 2) 田村庸, 井上謙一, 長澤政幸: 熱処理, 45(2005) 5, 295.
- 3) 玉本圭司: 熱処理, 49(2009), 5, 263.
- 4) 河田一喜: 熱処理, 49(2009), 2, 64.
- 5) Y.Sun, T.Bell: Material Science and Engineering, A224 (1997), 33.
- 6) J.-D.Kamminga, G.C.A.M.Janssen: Surface and Coatings Technology, 200(2006), 5896.
- 7) Y.Sun, C.Newby, E.Strobach and T.Bell: in Environmental and Energy Efficient Heat Treatment

Technologies, p46, Proc. 4th Int. Seminar of IFHT, Sept. 1993, Beijing, International Academic Publisher, Beijing, 1993.

- 8) 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼, 78(2007), 307.
- 9) 横井直樹, 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼, 78(2007), 315.
- 10) Y.Tomio, S.Kistuya, G.Miyamoto and T.Furuhara: Proceedings of the 17th IFHTSE Congress, (2008), 161.
- 11) Yasushi Hiraoka, Koichiro Inoue: Proceedings of the 17th IFHTSE Congress, (2008), 57.
- 12) Y.Sun, T.Bell: Materials Science and Engineering, A224 (1997), 33.
- 13) 中田一博, 国見宣明, 朴和淳, 松田福久: 熱処理, 35(1995), 5, 288.
- 14) 金属データブック, 丸善株式会社, 1974, 9.
- 15) 藤川辰一郎訳: 金属における拡散, シュプリンガー・ジャパン, 2005, 293.
- 16) A.Marciniak: Surface Engineering, 1(1985), 4, 283.