

## 技術資料



## Technical Data

# 軟窒化した中炭素フェライト・パーライト鋼の 残留応力に及ぼす化合物層の影響

神谷啓一郎\*

## Effect of Compound Layer on Residual Stress of Nitrocarburized Medium Carbon Ferritic-Pearlitic Steel

Keiichiro Kamiya

### Synopsis

Gas nitrocarburizing improves bending fatigue strength of steel by rising the surface hardness and adding the compressive residual stress. In this study, gas nitrocarburizing in which nitriding potential  $K_N$  and hold time were varied was carried out for medium carbon steel, and microstructure and residual stress distribution in the steel were investigated.

Results obtained are as follows.

- 1) In the case of  $K_N=1.7$ , the diffusion rule can explain compound layer thickness, hardness distribution, and nitrogen concentration distribution. However, in the case of  $K_N=0.4$ , formation of a compound layer is delayed in the first stage of the treatment, and it is unable to explain only by the diffusion rule.
- 2) Residual stress of nitrocarburized medium carbon steel shows the maximum of 600 MPa in compound layer. However, even if compound layer thicknesses, hardness distributions, and nitrogen concentration distributions are equivalent, the maximum of compressive residual stress has a difference in the peak value and the peak position according to  $K_N$ , and it is considered that the structural difference of compound layer has influenced.
- 3) The maximum compressive residual stress in compound layer can be arranged by the thickness of the compound layer except porous region. There is also a tendency for the maximum compressive residual stress to rise as intensity fraction of  $\gamma'$  in compound layer increases.

## 1. 緒言

鋼の表面改質法の一つであるガス軟窒化処理は、 $\text{NH}_3$ と浸炭性ガスとの混合雰囲気で窒化物を形成する処理であり、鋼表面に生じる硬質の鉄窒化物層（以下、化合物層という）および窒素拡散層（以下、拡散層という）により耐摩耗性・耐焼付性・耐食性などを向上させ、表面硬さの上昇や圧縮残留応力の付与により曲げ疲労強度を向上させる処理である。また、処理温度が 773 K ~ 873

K 程度と低く、相変態を伴わないため、寸法変化やひずみが生じにくいという特長もあり、クランクシャフトなどの炭素鋼部品や、工具や金型などの合金鋼製品にも幅広く利用されている。

軟窒化材の曲げ疲労強度の向上に寄与する圧縮残留応力は、化合物層や拡散層といった組織の性状に支配される。ガス軟窒化材の組織制御については、処理雰囲気と平衡する鋼の状態が Lehrer らによって報告されており<sup>1)</sup>、炉内での窒化反応は (1) 式で表され、また窒化

2013年5月24日受付

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

ポテンシャル（以下  $K_N$  という）が (2) 式のように定義されている。この  $K_N$  を制御することによって、 $\epsilon$  相 ( $Fe_{2-3}N$ )、 $\gamma'$  相 ( $Fe_4N$ )、鉄窒化物が生じない状態を選択することができる。



$$K_N = P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2} \dots\dots\dots (2)$$

しかしながら、雰囲気中の  $K_N$  を迅速に測定する手法が存在せず、従来のガス軟窒化処理では、温度・時間・雰囲気ガス流量により処理雰囲気制御してきた。この方法では、組織の複数の因子が同時に変化してしまうため、組織の性状から軟窒化材の残留応力について議論した報告は少なく、特に残留応力に関しては、合金鋼<sup>2)</sup> および炭素鋼<sup>3)</sup> について調査した報告はあるものの、その相関関係は複数の因子が複雑に影響した結果とされており、因子それぞれについての知見は少ない。

このような状態の中、処理中の炉内の水素濃度を高精度で測定できる水素センサーが開発されたことで、炉内の  $K_N$  をフィードバック制御し、任意の軟窒化組織を作製して、特性への影響を評価することが可能になりつつある。そこで本稿では、中炭素鋼である S30C を対象に、一定温度下で  $K_N$ ・保持時間を変化させた処理を施し、化合物層の構成 ( $\epsilon$  -  $\gamma'$  量比) と厚さを変化させた軟窒化組織を作製して、圧縮残留応力の支配要因について検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

実験には JIS S30C 相当 (0.29C-0.67Mn-0.14Cr) の圧延材を用いた。供試材を 1373 K に加熱し 1223 K 以上を終止温度とし 45 mm 角に鍛伸した後に空冷し、さらに機械加工にて  $\phi 30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  の表面研磨した円柱形試験片を作製した。試験片はフェライト・パーライト組織であり、フェライト面積率は 60% であった。

### 2. 2 軟窒化処理

軟窒化処理は、オリエンタルエンジニアリング(株)製の多目的表面改質装置を用い、873 K において、Table 1 の条件で行った。Fig. 1 に示す Lehrer 線図上では各条件は Condition ①、②で表される。 $K_N=1.7$  は  $\epsilon$  相、 $K_N=0.4$  は  $\gamma'$  相を主体とする化合物層が生成する条件であり、 $K_N$  で化合物層の構造を、保持時間により化合物層の厚さを変化させている。

Table 1. Nitrocarburizing conditions.

Experimental items	Conditions
Temperature(K)	873
Nitriding potential $K_N$	1.7 (Condition①)
	0.4 (Condition②)
Hold time(ks)	3.6
	7.2
	18
Cooling method	Slow cooling

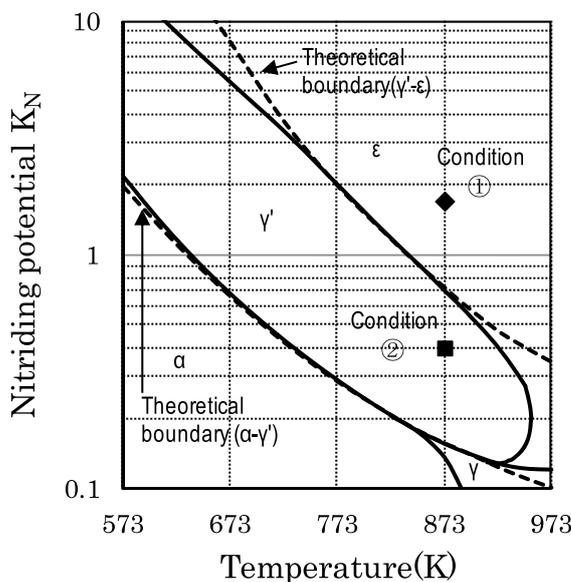


Fig. 1. Lehrer diagram.

### 2. 3 軟窒化材の組織観察、硬さ分布測定、窒素量分布測定

得られた軟窒化処理材は、横断面でのマイクロ組織の観察、硬さ分布、窒素量分布の測定に供した。マイクロ組織の観察はサンプルを鏡面研磨した後、5% ナイタールで腐食し光学顕微鏡で行った。また化合物層および化合物層表層のポーラスな領域の厚さ（以下ポーラス厚さという）を測定した。

硬さ分布は、化合物層と拡散層の境界を原点として、深さ 0.05 mm から 2.0 mm までをマイクロビッカース硬度計を用いて荷重 2.94 N で測定した。窒素量分布は、島津製作所製電子線マイクロアナライザ EPMA-1600 を用い、化合物層表層を原点として、2.0 mm までの窒素量をライン分析した。

## 2. 4 軟窒化材表層の構造分析

軟窒化処理材の曲面部表層から、化合物層を含む厚さ 1 mm のサンプルを切り出し、化合物層側から X 線回折による構造分析を行った。使用した装置は(株)リガク製 X 線回折装置 RINT-TTRIII で、20°から 120°までの回折 X 線をもとに、各相の同定を行った。

## 2. 5 残留応力分布測定

軟窒化処理材の曲面部の長手中央付近を、微小部 X 線残留応力測定装置 (株)リガク製 AutoMATE) を用いて、Table 2 の条件で残留応力測定を行った。この際、測定箇所近傍φ 3 mm 範囲を電解研磨した後に残留応力測定を行い、200 μm までの残留応力分布を得た。なお、田中らの実験<sup>4)</sup>を参考に、化合物層に存在する ε

Table 2. X-ray condition for residual stress.

Method	Parallel beam method
Characteristic X-ray	Cr-K α
Filter	V
Diffraction line	α-Fe 211 ε-Fe <sub>3</sub> N 103
Diffraction angle(deg)	α-Fe 156.4 ε-Fe <sub>3</sub> N 134 ~ 137
Diameter of incident collimator(mm)	1.0
Tube voltage(kV)	40
Tube current(mA)	30

の 103 回折と拡散層の α-Fe の 211 回折の両方で測定を行い、Fe211 の応力定数は -318 MPa/deg、ε-Fe<sub>3</sub>N103 は -611 MPa/deg を用いた。

## 3. 実験結果

### 3. 1 軟窒化材の組織

Fig. 2 に軟窒化材の表層組織と、化合物層とポラス厚さの実績値を示す。いずれのサンプルも、試料最表層の白く見える層は試料保護のための Ni メッキで、その下に化合物層およびフェライト・パーライトを呈する拡散層が認められる。化合物層は高 K<sub>N</sub>・長時間になるほど厚くなる傾向で、狙い通り厚さが変化している。同様に、ポラス領域も高 K<sub>N</sub>・長時間になるほど厚くなっているが、K<sub>N</sub>によってやや様相が異なっている。K<sub>N</sub>=1.7 では、化合物層の表層に厚さ 2 μm から 5 μm の微細な分布型ポラス<sup>5)</sup>が、その下にチェーン型ポラス<sup>5)</sup>が現れており、処理の長時間化とともにチェーン型ポラスが顕著になる。K<sub>N</sub>=0.4 では、短時間処理ではポラスは存在せず、18 ks 以降には微細な分布型ポラスは生じているが、チェーン型ポラスは認められない。ポラスの発生は、鉄の炭窒化物相の発生に起因し、εの多い領域ではεがセメントライトに変化してより多くのポラスが発生すると言われている<sup>6)</sup>。K<sub>N</sub>=0.4 は γ' が主体となる処理条件であり、εの発生が抑制されたため、ポラスが生じにくかったと考えられる。

Nitriding potential K <sub>N</sub>	1.7			0.4		
	3.6	7.2	18	3.6	7.2	18
Compound layer thickness(μm)	19.6	25.8	37.6	2.6	12.4	23.8
Porous region thickness(μm)	5.8	7.8	16.9	0	0	7.1
OM						

① Ni plate ② Compound layer ③ Diffusion layer ④ Porous region

Fig. 2. Microstructure of samples.

### 3. 2 硬さ分布, 窒素量分布

Fig. 3 に化合物層直下の硬さ分布を示す. 表面から 0.05 mm 位置の硬さは低  $K_N$ ・短時間 ( $K_N=0.4, 3.6\text{ ks}$ ) を除き同等であり, 窒化の影響のない 2.0 mm 位置の硬さは全て同等である. また, 硬化層深さは処理時間の長時間化とともに深くなっている. Fig. 4 に窒素量分布を示す. Fig.4 は, 表層から 2.0 mm までの EPMA ライン分析結果をもとに, 3. 1 で求めた化合物層厚さを考慮し, 化合物層直下を原点としている. 硬さ分布同様に, 低  $K_N$ ・短時間 ( $K_N=0.4, 3.6\text{ ks}$ ) を除いて, 化合物層直下や心部の窒素量はほぼ同等で, 浸窒深さは処理時間の長時間化とともに深くなっている.

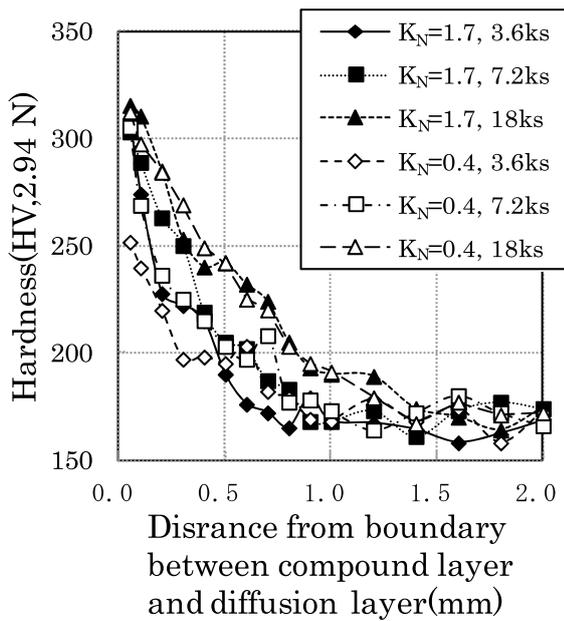


Fig. 3. Hardness distribution.

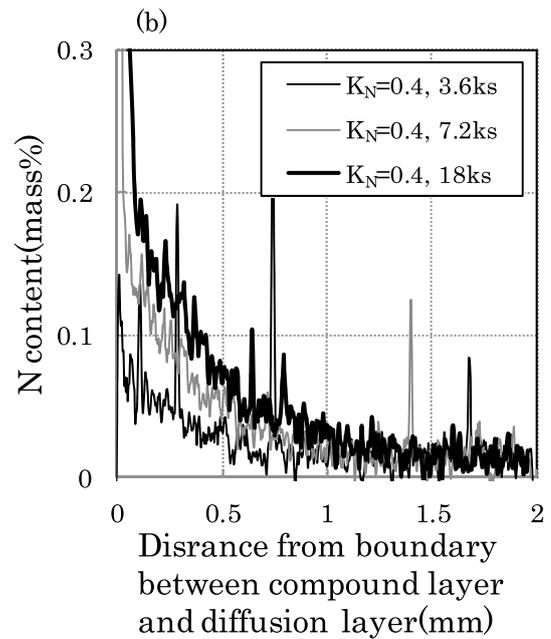
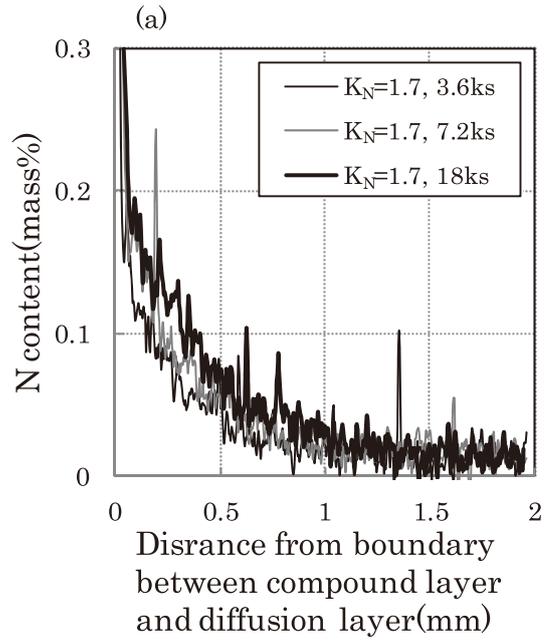


Fig. 4. N content distribution (a)  $K_N=1.7$ , (b)  $K_N=0.4$ .

### 3. 3 軟窒化材の表層構造

X線回折から得られた、各サンプルに含まれる相の積分強度比を Fig. 5 に示す。  $K_N=0.4$ , 3.6 ks では化合物層がほとんど存在せず、 $\alpha$ -Fe が強く検出されているが、それ以外は  $K_N=1.7$  では  $\epsilon$  が多く、  $K_N=0.4$  では  $\gamma'$  が多くなっており、  $K_N$  によって化合物層の構造に差が生じていることがわかる。

### 3. 4 残留応力分布

Fig. 6 に  $K_N=1.7$ , 7.2 ks と  $K_N=0.4$ , 18 ks のサンプルの残留応力分布を示す。この2サンプルは化合物層厚さ、表層硬さ、表層窒素量がほぼ同等だが、残留応力分布には差が認められる。化合物層の残留応力は、  $K_N=1.7$  では、最表層には残留応力は存在しないが、化合物層中央部に 400 MPa 程度のピークを持つ圧縮残留応力が存在する。これに対し  $K_N=0.4$  では、最表層で既に 100 MPa 程度の圧縮残留応力が生じている。また、圧縮残留応力のピーク値は 600 MPa 程度でやや大きく、位置は化合物層内の表層近くになっている。このような残留応力分布の差は、化合物層の構造に起因すると考えられる。なお、拡散層表層の残留応力は -250 MPa 程度、深さ 100  $\mu\text{m}$  以降は -50 MPa 程度でほぼ一定となっており、窒化条件に拠らない。

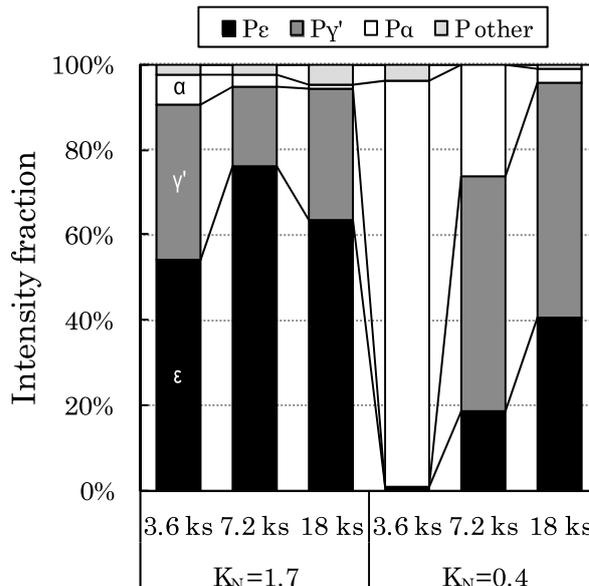


Fig. 5. X-ray intensity fraction of surface.

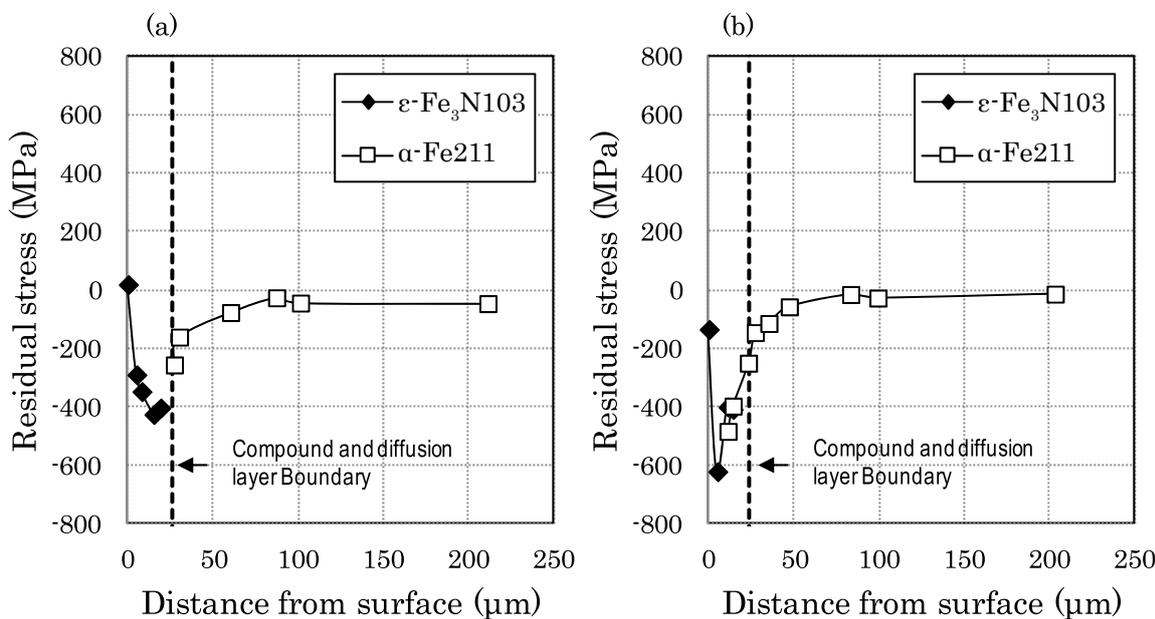


Fig. 6. Residual stress distribution.

(a)  $K_N=1.7$ , 7.2ks, (b)  $K_N=0.4$ , 18ks

## 4. 考察

### 4. 1 $K_N$ の組織に及ぼす影響

化合物層厚さは処理時間の平方根に、ポーラス厚さは処理時間に比例することが知られている<sup>5)</sup>。Fig. 7に処理時間の化合物層厚さ・ポーラス厚さへの影響、Fig. 8に保持時間の平方根の化合物層厚さへの影響を示す。 $K_N=1.7$ 、 $K_N=0.4$ のどちらも、化合物層厚さは処理時間の平方根に対して直線関係にあり、また、ポーラス厚さは処理時間に対し直線関係にあることから、本試験の結果も従来知見に沿ったものと言える。ただし、 $K_N=1.7$ の場合は、直線は原点を通っていることから、処理開始と同時に化合物層・ポーラスが生成していると考えられるが、 $K_N=0.4$ では原点を通っておらず、処理を開始してから化合物層が生成するまでに潜伏期間が存在するものと考えられる。このことから $K_N=0.4$ では、初期には鋼材表面と雰囲気とが平衡しておらず、反応律速で化合物が生成していると言える。

### 4. 2 軟窒化組織の残留応力分布への影響

Fig. 9に化合物層厚さと化合物層内部の最大圧縮残留応力との関係を示す。化合物層厚さが増すに従い最大圧縮残留応力値は上昇し、化合物層厚さ20  $\mu\text{m}$ 以上では一定値となる。圧縮残留応力の増加は、残留応力が化合物層と拡散層の体積膨張量の差に起因しており、化合物

層が厚くなるとともに体積膨張量の差がより大きく影響するためと考えられる。また、Fig. 10に示すように、ポーラスを除く化合物層の厚さに対して最大圧縮残留応力は線形となることから、化合物層厚さ20  $\mu\text{m}$ 以上で残留応力値が一定値となったのは、ポーラスは残留応力に寄与しないためであり、ポーラス以外の化合物層を厚くすることで圧縮残留応力を大きくできると考えられる。なお、残留応力分布には拡散層表層の硬さも影響すると考えられるが、 $K_N=0.4$ 、3.6 ks 以外は表層硬さはほぼ同等であり、本実験の範囲内では、残留応力の差は化合物層の影響を表していると考えられる。

また、 $K_N$ 別で比較すると、化合物層厚さが同等でも $K_N=1.7$ は $K_N=0.4$ に比べ最大圧縮残留応力が小さい。Fig. 11に、表層硬さが同等で、ポーラスを除く化合物層厚さが15  $\mu\text{m}$ から20  $\mu\text{m}$ の場合の、X線回折での $\gamma'$ 強度比と最大圧縮残留応力との関係を示す。 $\gamma'$ 強度比の上昇とともに残留応力値は大きくなり、 $\gamma'$ は $\epsilon$ よりも大きな圧縮残留応力を発生させることが伺われる。Fe-N系窒化物の物理的性質<sup>7)</sup>から考えると、体積膨張率は $\epsilon$ が $\gamma'$ よりもやや大きい程度だが、格子定数は、母相の $a$ -Feの2.86 Åに対して $\gamma'$ は約3.8 Åと30%ほど大きくなっており、 $\epsilon$ が約2.7 Å ( $a$ 軸)で $a$ -Feに近いことから、格子定数の差が $\gamma'$ が多い場合により大きな残留応力が発生する一因となっているのではないかと考えられる。

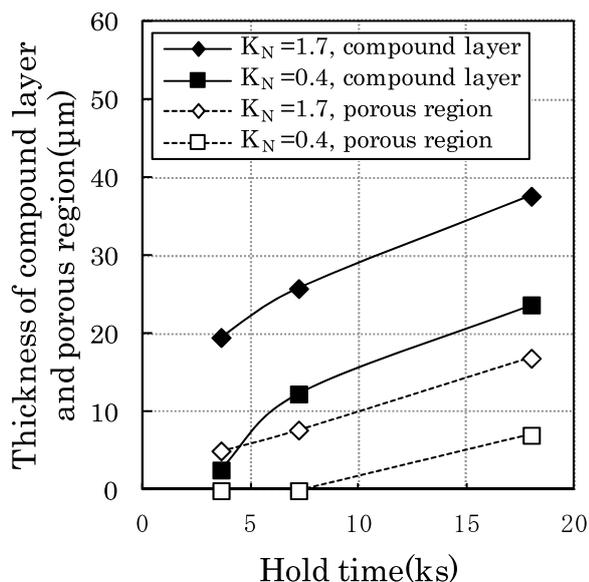


Fig. 7. Effect of hold time on thickness of compound layer and porous region.

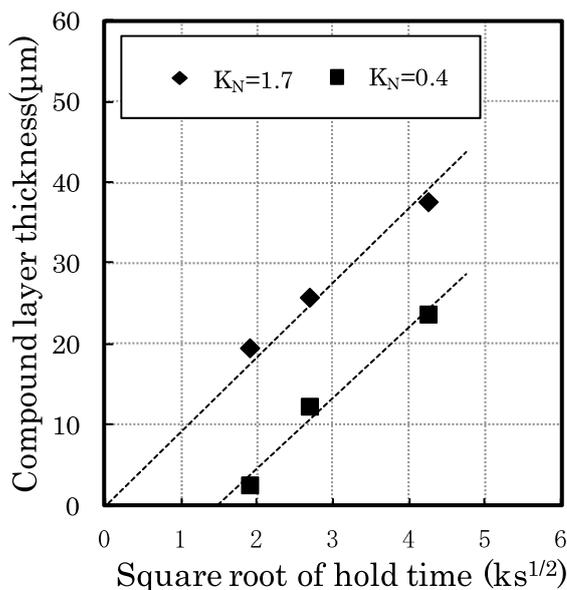


Fig. 8. Effect of square root of hold time on compound layer thickness.

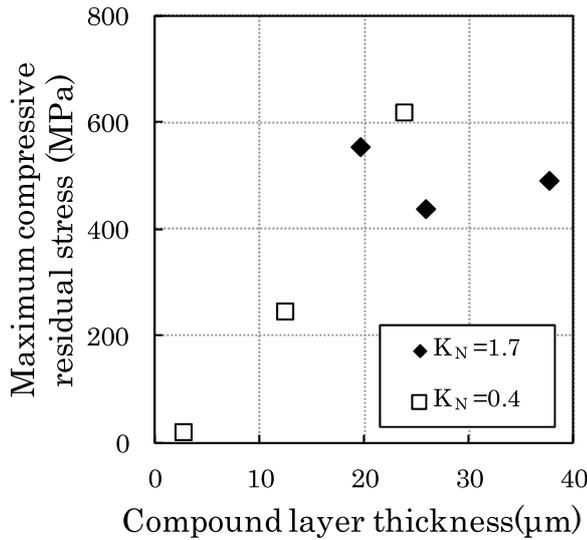


Fig. 9. Effect of compound layer thickness on maximum compressive residual stress.

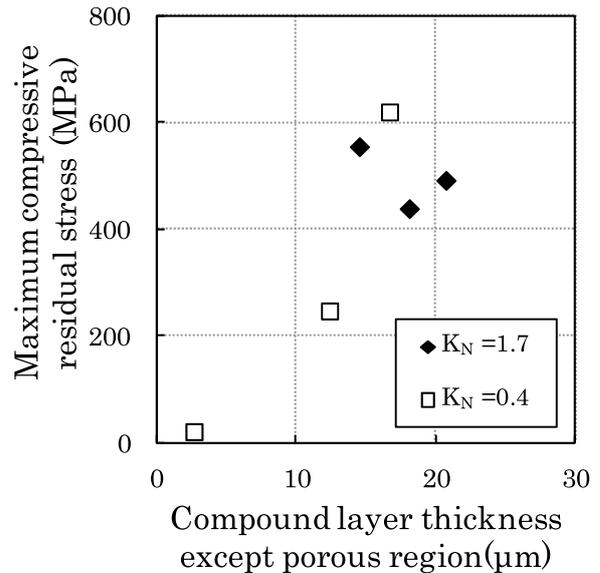


Fig. 10. Effect of compound layer thickness except porous region on maximum compressive residual stress.

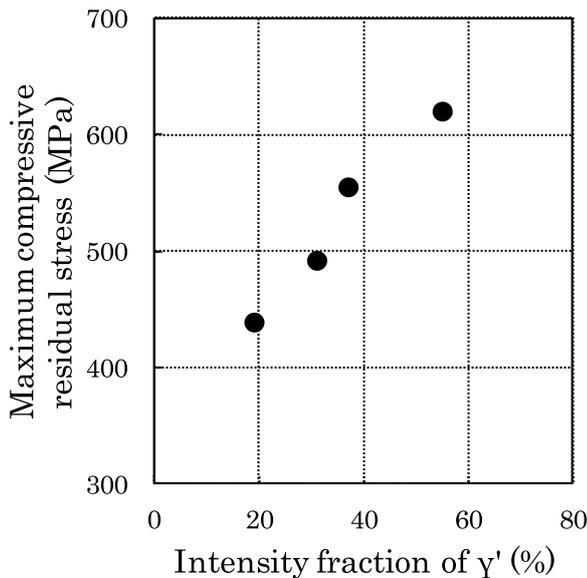


Fig. 11. Effect of intensity fraction of γ' on maximum compressive residual stress.

## 5. 結 論

中炭素鋼 S30C に  $K_N$  と処理時間を変化させて軟窒化処理を施し、組織と残留応力分布について調査した結果、以下の結論が得られた。

- (1)  $K_N=1.7$ での軟窒化処理では、化合物層厚さや硬さ分布、窒素濃度分布は拡散則で説明できる。しかし、 $K_N=0.4$ の場合、処理の初期に化合物層の形成が遅延しており、反応律速であると推定される。

- (2) 軟窒化材の残留応力は、化合物層内部で最大 -600 MPa程度のピークを示し、拡散層では -数十 MPa程度を示す。ただし、化合物層厚さや表層硬さ、窒素量などの組織の様相が同等であっても、 $K_N$ によって圧縮残留応力のピーク値、ピーク位置には差が見られ、化合物層の構造差が影響していると考えられる。
- (3) 化合物層内部の最大圧縮残留応力値は、ポラス領域を除く化合物層の厚さで整理できる。また、化合物層厚さが同等の場合は、 $\gamma'$ 比が高い方が応力値が高くなる傾向があり、これらは  $\epsilon$  と  $\gamma'$  の格子定数の差が一因となっていると考えられる。

(文 献)

- 1) Lehrer, E. : Z. f. Electrochem., **36**(1930), 6, 383.
- 2) Oettel, H. and Ehrentraut, B. : Härtereitechn. Mitt., **40** (1985), 4, 183.
- 3) Koch, M. : Härtereitechn. Mitt., 1982, 112.
- 4) 田中啓介, 顧 青萍, 御厨照明, 秋庭義明: 日本機械学会論文集. A編, **62**(1996), 2734.
- 5) Liedtke, D, 宮本吾郎, 石田憲孝: 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 2011, 21.
- 6) Somers, M. A. J. and Mittemeijer, E. J.: Härtereitechn. Mitt., **42**(1987), 6, 321.
- 7) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, **66**(1980), 9, 1423.