

博士論文

ガス窒化した低合金鋼の表面相構造と拡散層硬さ分布の  
予測技術に関する研究

Study on Practical Model to Predict Phase Structure and Nitrogen  
-Diffusion Layer's Hardness in Gas Nitrided Low Alloy Steels

国立大学法人横浜国立大学大学院工学府

平岡 泰

Yasushi Hiraoka

2016年 3月

## 目次

### 第1章 序論

1.1 ガス窒化处理とは	1
1.2 ガス窒化处理の窒化ポテンシャル制御	2
1.3 ガス窒化处理された低合金鋼の組織形成と拡散層の硬化特性	4
1.4 窒化のシミュレーションモデル	8
1.4.1 相構造予測	8
1.4.2 化合物層厚さ予測	10
1.4.3 拡散層窒素濃度分布、硬さ分布予測	11
1.5 ガス窒化处理した低合金鋼の疲労特性	11
1.6 本研究の目的および構成	13
参考文献	14

### 第2章 ガス窒化处理した低合金鋼のLehrer図

2.1 緒言	17
2.2 実験方法	18
2.2.1 熱力学計算方法	18
2.2.2 供試材	18
2.2.3 ガス窒化处理方法	19
2.2.4 X線回折測定及び光学顕微鏡組織観察	20
2.3 実験結果	21
2.3.1 合金鋼のLehrer図計算結果	21
2.3.2 X線回折結果	28
2.3.3 光学顕微鏡組織	28
2.4 考察	32
2.4.1 X線回折結果と計算結果の比較	32
2.5 結言	34
参考文献	35

### 第3章 ガス窒化处理した低合金鋼の拡散層硬さ分布

3.1 緒言	37
3.2 実験方法	38
3.2.1 供試材とガス窒化处理条件	38
3.2.2 窒化層断面解析	39
3.3 実験結果	40
3.3.1 光学顕微鏡組織	40
3.3.2 硬さ分布	40
3.3.3 硬さと窒素濃度の関係	44
3.4 考察	46
3.5 結言	50
参考文献	51

### 第4章 ガス窒化处理した低合金鋼の硬さ分布予測モデル

4.1 緒言	53
4.2 実験方法	54
4.2.1 固溶窒素濃度分布	54
4.2.2 合金窒化物析出の予測	55
4.2.3 硬さ予測	57
4.2.4 窒化拡散層における硬さ分布予測	57
4.3 実験結果	59
4.4 考察	66
4.4.1 SiやMnなど窒化物形成元素の影響	66
4.4.2 過剰窒素モデル	67
4.4.3 母相炭素量の影響	69
4.4.4 過去の計算モデルとの比較	72
4.5 結言	75
参考文献	75

第5章 窒化特性予測技術を用いた技術開発	
5.1 緒言	77
5.2 実験方法	77
5.2.1 供試材とガス窒化条件	77
5.2.2 窒化層断面の解析方法	78
5.2.3 回転上げ疲労試験方法	79
5.2.4 化合物層レス材の拡散層硬さ分布計算方法	79
5.3 実験結果	82
5.3.1 化合物層組織解析結果	82
5.3.1.1 SCM435鋼における $\gamma'$ 単相域の予測	82
5.3.1.2 化合物層レスとなるガス窒化处理したSACM645鋼の光学顕微鏡組織	85
5.3.2 $\gamma'$ 単相化处理の回転曲げ疲労強度	85
5.3.3 化合物層レス制御したSACM645鋼の硬さ分布予測	88
5.4 考察	88
5.4.1 $\gamma'$ 単相化合物層の厚膜化	88
5.4.2 化合物層の生成条件と予測技術	92
5.5 結言	93
参考文献	94
第6章 総括	95
謝辞	98

## 第1章 序論

### 1.1 ガス窒化処理とは

自動車，建設機械，金型，航空機に至るさまざまな産業分野において，鋼部品の耐疲労性や耐摩耗性を向上させるために，浸炭焼入れや窒化処理などの表面硬化処理が行われている．浸炭焼入れは，1173 K 前後のオーステナイト域で鋼部品を浸炭した後，焼入れを行い，表面からの炭素濃度分布に応じた 1～2 mm 程度の深い硬化層を得るプロセスである．そのため，自動車用変速機に使用される歯車を始め，さまざまな鋼部品に適用されている[1]．一方，窒化処理は Fe-N 系の共析変態点以下 773～853 K における低温域で行われるため，浸炭焼入れと比べると硬化層は浅いが，ひずみが小さい特徴を有する．したがって，窒化処理は浸炭焼入れが行われている高負荷環境下で使用される歯車などの機械部品に対してほとんど適用されていないが，精度を要する鋼部材，例えば自動車用クランクシャフト，建機機械用歯車，金型などに適用されている．しかし，深い硬化層を必要としない一部の歯車においては，窒化処理による浸炭代替が従来より検討されており[2-4]，窒化処理による浸炭焼入れ代替は継続的なニーズとして今後も期待されるものと考えられる．

窒化処理された鋼の表面には  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N（以下  $\gamma'$  相と略）や  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N（以下  $\epsilon$  相と略）からなる化合物層，それより内部は母相 ( $\alpha$ -Fe) に窒素が固溶，また母材成分中の Cr や Al などの窒化物形成元素が微細な合金窒化物を形成した拡散層の 2 層が形成する（以下，化合物層と拡散層を合わせて窒化層と呼ぶ）．化合物層は一般的に母材や拡散層よりも硬さが高く，主に耐摩耗性の向上に寄与する．一方，拡散層は，窒化条件や鋼種にもよるが，一般的に 0.2～1.0 mm の硬化層を形成することから，耐疲労性の向上に寄与する．

窒化層を形成させる方法として，ガス法，塩浴法，またプラズマ法がある．ガス法は，量産性が高く，得られる窒化特性の自由度が他の窒化法よりも高いことから一般的に普及している．ガス法の中でも，NH<sub>3</sub> 雰囲気で窒化処理のみ行う方法をガス窒化処理と呼び，NH<sub>3</sub> 雰囲気に浸炭性ガスを加えて浸炭も同時に行うガス軟窒化処理と区別される．ガス窒化処理は，鋼の疲労強度を高める処理であり，低合金鋼においては，表面に  $\gamma'$  単相の化合物層や化合物層を形成させない拡散層のみの組織（以下，化合物層レスと略）に制御し，疲労強度を向上させる．表面相構造を制

御する方法として窒化ポテンシャル( $K_N$ )をパラメータとした雰囲気制御が行われている。窒化ポテンシャルは、炉内の  $NH_3$  分圧 ( $=P_{NH_3}$ ) と  $H_2$  分圧 ( $=P_{H_2}$ ) を用いて次式で定義される[5]

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \cdot \dots \cdot \dots \quad (1.1)$$

ここで炉内圧力を 1atm と仮定している。後述する様に炉内の窒化ポテンシャルを制御することで間接的に鋼表面における窒素活量を制御することが可能である。

ガス窒化処理では窒化ポテンシャル制御を行わない場合、鋼材表面には $\epsilon$ 相主体の化合物層が形成され、窒化層厚さも精度良く制御できない。また、 $\epsilon$ 相主体の化合物層は脆く、機械的特性に悪影響を及ぼすため、ガス窒化処理後に研磨除去されている。一方、窒化ポテンシャル制御を行えば、鋼表面に $\epsilon$ 相を形成させることなく $\gamma'$ 单相の化合物層や化合物層レスを用途に応じて選択することが可能であり、また狙いの化合物層厚さや拡散層深さを得ることが可能である。

## 1.2 ガス窒化処理の雰囲気制御

雰囲気制御を行うガス窒化処理設備の例として、ピット炉での概略を Fig. 1.1 に示す. 炉内に導入された  $\text{NH}_3$  の一部は次式で示される反応[5]により炉内で  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  に分解する.



ガス窒化処理における雰囲気制御の基本原理は、 $H_2$  センサを使って炉内の  $H_2$  濃度を連続的に分析し、設定された  $K_N$  値になるようマスフローコントローラ (MFC) により各プロセスガス流量を制御することである。この  $K_N$  制御を行うために、 $K_N$  制御原理が組み込まれた PLC (Programmable Logic Controller) を設置し、自動化することが必要となる。ガス窒化処理における  $K_N$  値の算出は、測定された炉内  $H_2$  濃度と式(1.2)に示した  $NH_3$  分解反応から炉内  $NH_3$  濃度を逆算し、式(1-1)を用いて行う。測定値から算出された  $K_N$  値と設定値の比較から、測定した  $K_N$  値が低ければ炉内への  $NH_3$  流量を増加し、逆に測定した  $K_N$  値が高ければ  $NH_3$  流量を絞って炉内雰囲気を設定の  $K_N$  値へ調節する。実際は、 $NH_3$  のみで炉内  $K_N$  値を必要な範囲で扱えないことや、全体ガス流量の制御ができないため、Fig. 1.1 に示すような  $NH_3$  分解ガス (AX

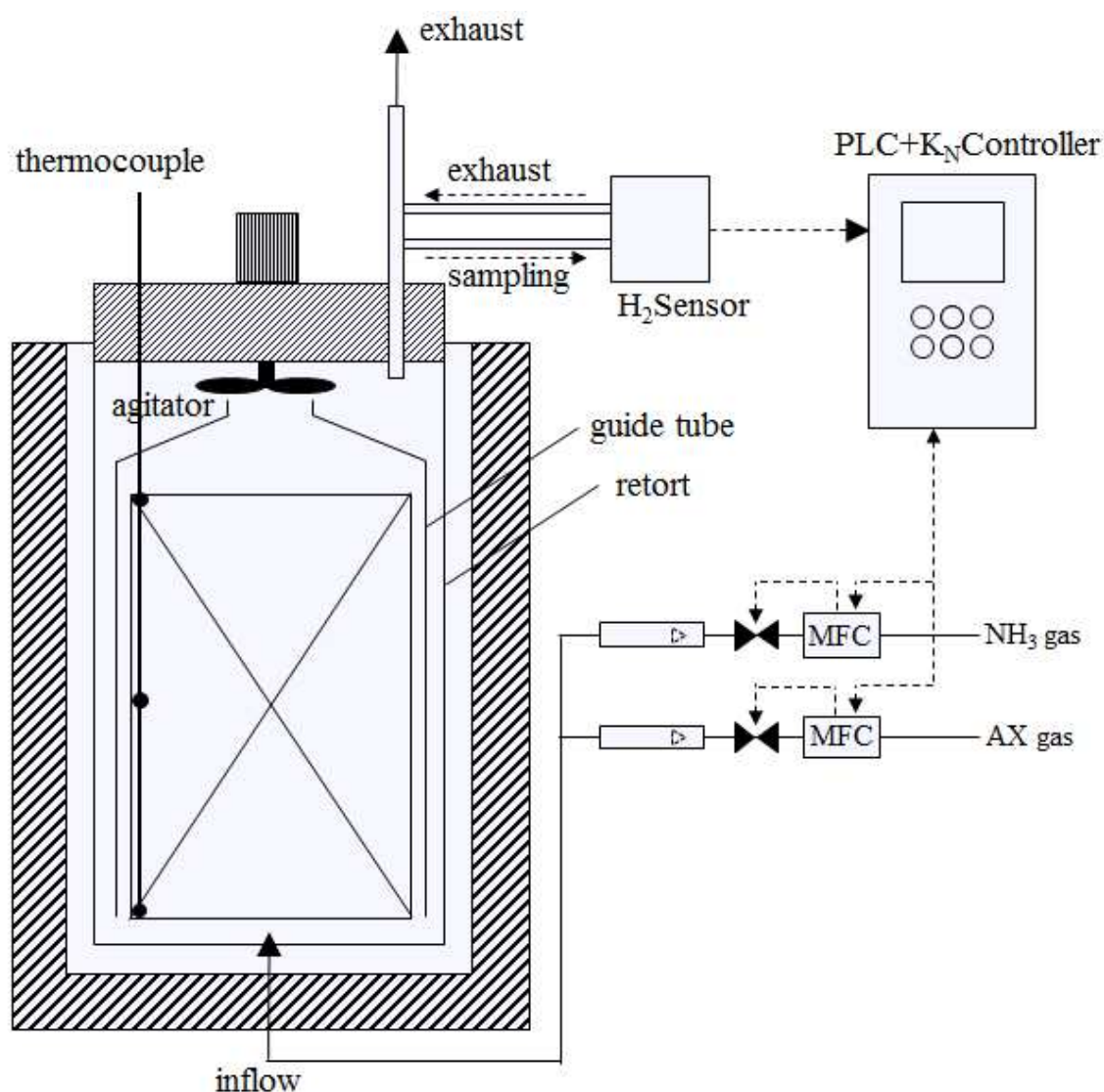


Fig.1.1 Schematic of a pit-type furnace with nitriding potential control system [6].

ガス)との併用が必要となる．この NH<sub>3</sub> 分解ガスは，H<sub>2</sub> ガスで代用して行うことも可能である[7]．

上記のようなガス窒化処理における雰囲気制御の歴史は古く 1970 年代から行われている[8]．炉内雰囲気を測定する H<sub>2</sub> センサなどの発展[5,9-10]によって 1990～2000 年代には雰囲気制御可能なガス窒化設備が多くメーカーで製品化され[11-13]，欧州を中心に雰囲気制御技術が発展した．一方，国内では 1970 年代にガス軟窒化法がアメリカのイプセン社から Ni-temper 法[14]として導入されて以来，窒素ベース雰囲気熱処理法[15]や空気を添加したガス窒化法[16]など独自開発によ

る処理法の改良が行われてきた。しかし、適用部品拡大に対して窒化層の深さや硬化量が問題視され、合金設計による拡散層硬さ分布の改善が主に行われてきた[17-22]。しかしながら、2000年代には国内初となるガス軟窒化処理の雰囲気制御設備[23]が開発され、国内においても雰囲気制御技術に対する関心が高まっている。この雰囲気制御技術に対する具体的なニーズとして、NH<sub>3</sub>使用量の削減[23-24]、また前項でも述べた様に窒化組織制御から部品の疲労強度を高め、既存窒化部品のさらなる高寿命化や浸炭焼入れ部品の代替[3,4]実現が期待されている。

### 1.3 ガス窒化処理された低合金鋼の組織と硬化特性[5]

Fig. 1.2 にガス窒化処理した合金鋼の窒素濃度分布、炭素濃度分布、硬さ分布について、従来の報告を参考にした模式図を示す。窒素濃度は、鋼表面から心部に向かって濃度勾配を持っており、その濃度勾配は化合物層中と拡散層中では異なる。一方、炭素濃度は窒素とは逆の方向に濃度勾配を持っており、心部から鋼表面に向かって濃度勾配を持つ。また、炭素濃度も化合物層内と拡散層内において濃度勾配が異なる。ただし、化合物層/拡散層界面、また拡散層/未窒化領域界面で炭素濃化が生ずる点は窒素濃度分布の傾向とは異なる。窒素濃度勾配が形成される原因は、雰囲気の高い窒化ポテンシャルにより鋼表面が化合物層を形成するのに十分高い窒素濃度を有すること、また化合物層においては $\gamma'$ 相や $\epsilon$ 相が温度一定下で窒素の組成幅（例えば $\gamma'$ 相で約 5.68~5.86mass%，863 K[25]）を持っていること、さらに拡散層においては最大約 0.115mass%の固溶限(863 K, 純鉄の場合)が化合物層/拡散層界面において、その局所平衡値として与えられることから、それぞれの層で鋼材心部方向に向かって異なる窒素濃度勾配が形成される。一方、炭素濃度勾配が形成される原因は、ガス窒化雰囲気が脱炭作用を持つことである。また、化合物層/拡散層界面における炭素濃化は拡散層よりも化合物層中の炭素活量が低いことが原因である。さらに拡散層/未窒化領域界面における炭素濃化は、窒化前に存在したクロム炭化物など合金炭化物が窒化反応によって合金窒化物に置換わる際遊離した炭素によることが原因と考えられている。このように、合金鋼の窒化層中における基本的な窒素や炭素の挙動については、定性的に明らかにされている。以下ではこうした窒化層中における窒素濃度分布や炭素濃度分布の理解を踏まえて、窒化層の相分布や成長挙動、また硬化挙動についての過去の知見を総括する。



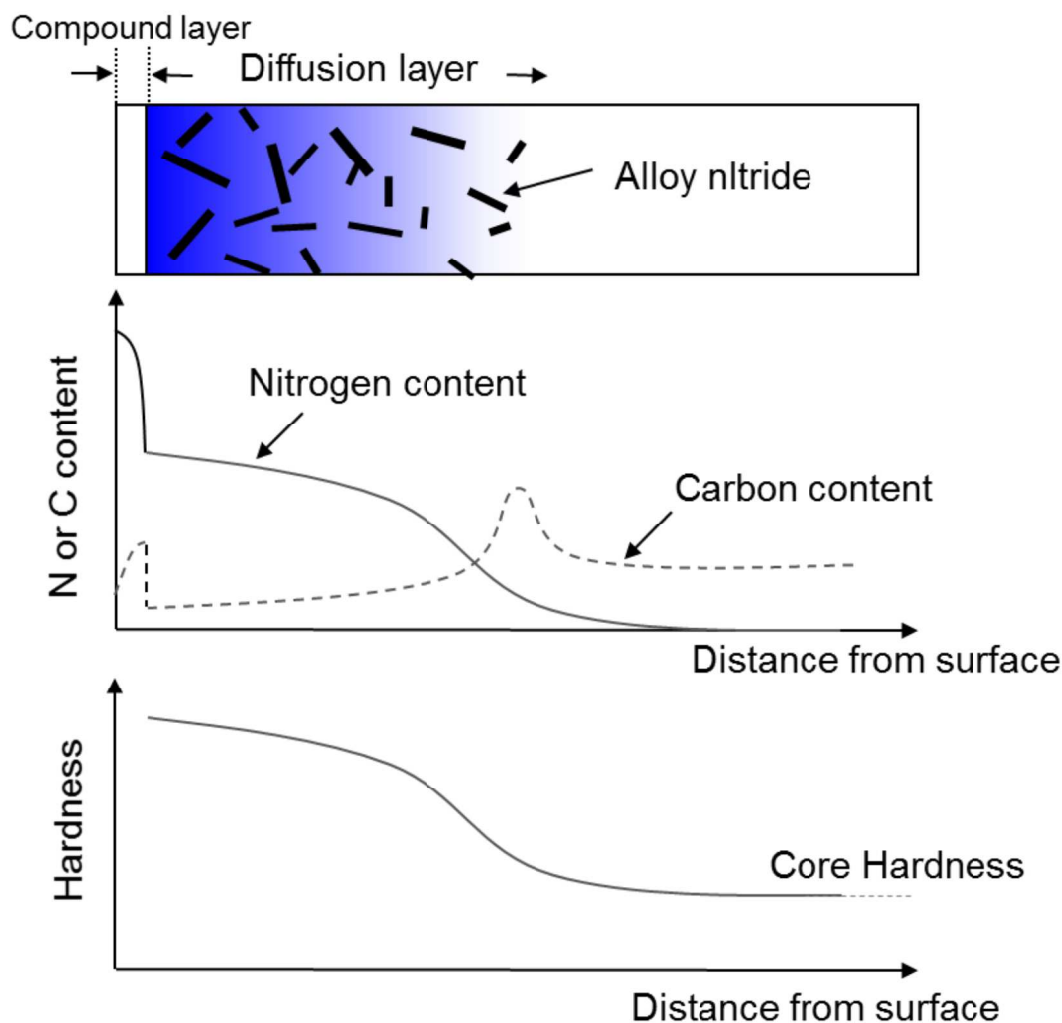


Fig.1.2 Nitrogen, carbon and hardness profile in a nitrided alloy steel.

まず相分布については、窒化層で炭素濃度分布が形成される結果、化合物層において、例えば純鉄では表面から $\epsilon$ 相 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow$ 母相( $\alpha$ 相)と母相側との接点は $\gamma'$ 相となるのに対して合金鋼では母相側の接点近傍に炭素濃化が生ずるため $\epsilon$ 相が形成され易くなる。また、化合物層中の相分布については炭素の影響だけでなく、雰囲気  
の窒化ポテンシャル、窒化温度、また炭素以外の合金元素の影響も受ける。こうした窒化条件や合金元素の影響を受ける化合物層の相構造については、次項で述べる合金鋼の Lehrer 図を用いて予測することが可能である[6]。一方、拡散層は母相に窒素が固溶した組織であるが、鋼中にクロムやアルミが存在する場合、 $\text{CrN}$ や $\text{AlN}$ など合金窒化物も拡散層中に析出し、母相に固溶した窒素と合金窒化物が分散した組織で拡散層は構成される。また、窒化処理前の熱処理段階で形成された合金炭化

物の存在や、さらに窒化処理中においては合金窒化物の形成と共に合金炭化物の消滅や形成が起こり、合金鋼中の窒化現象は炭素を含まない鉄合金と比べると複雑になっている。鉄合金の窒化拡散層において析出した合金窒化物の析出相についてはこれまで多く報告されているが、鋼についてもマンガン、シリコン、クロム、アルミなど基本的な窒化物形成元素を添加した合金鋼[26, 27]や JIS-SACM645 鋼[28]などについて報告されており、合金窒化物の析出相についてはいくつかの合金鋼で明らかにされている。拡散層中に析出する合金炭化物については、低合金鋼におけるセメンタイトの析出が確認されている[26, 27]のみで系統的な実験報告はされていない。また、上述した炭素濃度分布と合金炭化物相との関係についても不明である。

次に、化合物層や拡散層の成長挙動について以下に説明する。化合物層厚さや拡散層の全硬化深さ（表面から心部硬さまでの距離）は種々の合金鋼で放物線則に従うことが報告されており、合金鋼中での窒素の拡散が各層の成長を律速している。また、クロムやアルミなど置換型合金成分が多く添加されている鋼ほど化合物層や拡散層深さは浅くなる傾向がみられる。合金鋼における拡散層ではクロムやアルミなど窒化物形成元素が表面から拡散してくる固溶窒素と合金窒化物を形成することから[29]、心部へ拡散する固溶窒素量が減少し、拡散層深さは浅くなる。さらに、CrN や AlN などの合金窒化物は $\gamma'$ 相や $\epsilon$ 相などの鉄窒化物よりも鋼表面において優先的に形成し、化合物層の形成を遅らせる。したがって、Fig. 3.3 で示されるように化合物層が形成するまでの潜伏期が存在し、この潜伏期は鋼中に含まれる窒化物形成元素の種類にもよるが、その添加量が多い合金ほど長くなる傾向がみられる。合金鋼で化合物層が薄くなる理由のひとつは、この潜伏期による影響によるものと考えられるが、その他の理由として相構造に影響する合金元素の影響や化合物層から拡散層側へ流出する窒素量の影響が考えられる。したがって、窒化物形成元素の存在により化合物層が薄くなる原因は、こうした種々の因子を考慮しなければ説明することはできず、未だ十分に解明されていない。

最後に拡散層の硬化原因について説明する。拡散層の硬化は、拡散層中の固溶窒素と合金窒化物の析出によることが原因と考えられている[30]。拡散層中の固溶窒素は、純鉄や炭素鋼については硬化をもたらすが、合金鋼についてはほとんど硬化に寄与せず、硬化の原因は主として合金窒化物の析出によるものと考えられている。この拡散層中の合金窒化物による硬化原因は、合金窒化物での転位のバイパス

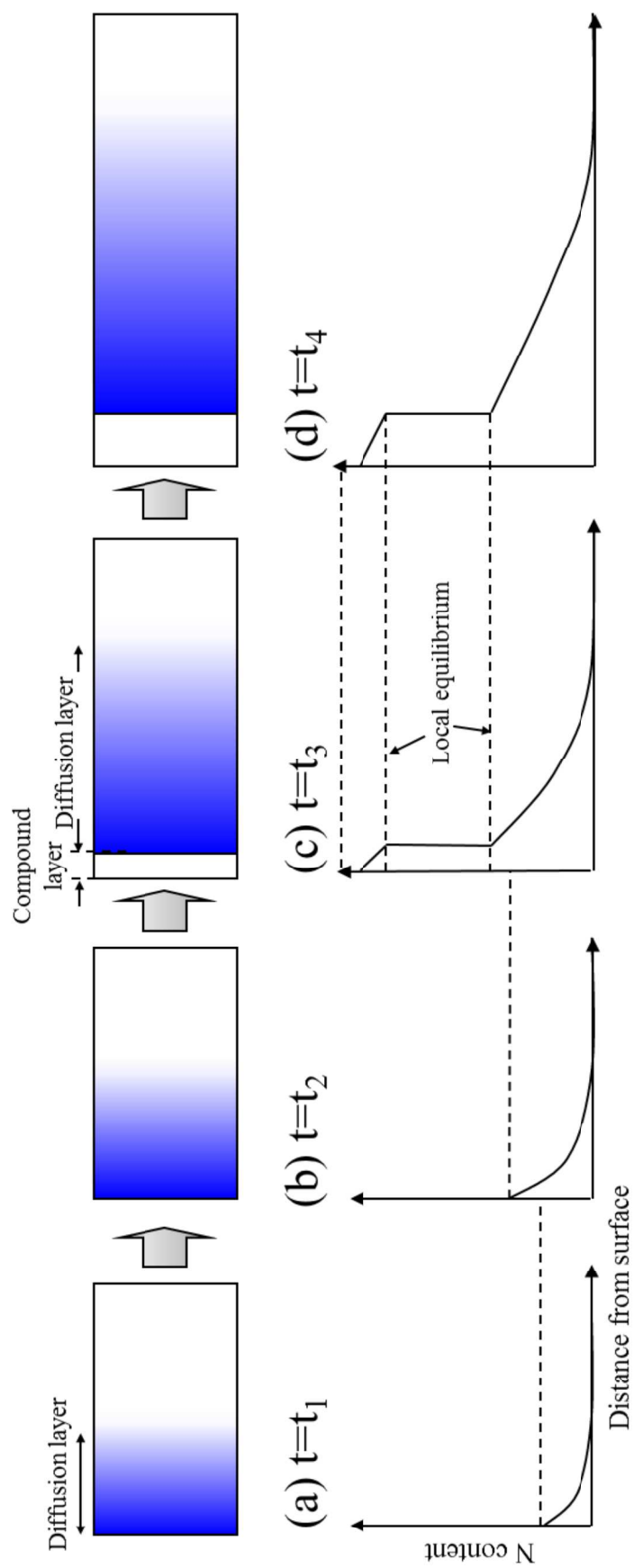


Fig.3.3 Growth of compound layer and diffusion layer during gas nitriding.  $t$  indicates a time ( $t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ ).

以上，ガス窒化処理した合金鋼においては，化合物層や拡散層の窒素濃度や炭素濃度の形成挙動から，これに関連付けられた化合物中の相構造分布や拡散層中の合金窒化物の析出相，また各層の成長速度，さらに拡散層の硬化原因についても明らかにされている．一方で，化合物層厚さに対する合金元素の影響や前組織における合金炭化物の影響から拡散層中で硬化に寄与しない窒化物形成元素の影響など定量的な理解が必要な点では未だ十分解明されていない．

窒化層については、化合物層の相構造や厚さ、また拡散層の硬さ分布が代表的な窒化特性であり、これらの特性値は後述する機械的特性に大きな影響を及ぼす。以下では、これらの特性値を予測する手法について過去の研究を総括する。

1.1 項で述べたように、ガス窒化処理では式 (1.1) で示される炉内の窒化ポテンシャルを制御して、鋼材表面から侵入する窒素量を制御する。これは、炉内の残留  $\text{NH}_3$  が式 (1.3) で示される窒化反応を起こすことから、この反応の窒素活量  $a_N$  が窒化ポテンシャル  $K_N$  と式(1.4)の関係を持つことに基づいている[33].



$$a_N = K_T \cdot K_N \quad \dots \dots \dots (1.4)$$

ここで、 $K_T$ は式(1.3)の平衡定数である。窒化ポテンシャルと生成相との間の関係は、Fig.4 に示す純鉄の状態図[34]として報告されており、Lehrer 図と呼ばれている。Lehrer 図は両軸が窒化条件を示しているため、どこにガス窒化処理条件を設定すればどの相を形成させることが可能か一目でわかる利便性がある。また設定値の  $K_N$  より低  $K_N$  側へ移動させれば、心部方向に対する相構造分布としてみることも可能である。一方、合金鋼においては1.3項で述べた様に、化合物層内において形成される炭素濃度分布の影響により、Lehrer 図上における低  $K_N$  側での安定相を心部方向の形成相として扱うことはできない。また、合金鋼の場合は多元系での Lehrer 図が必要となるため、CALPHAD 法により計算された合金鋼の Lehrer 図を利用する[37]。CALPHAD 法による状態図計算では、計算対象とする合金系の熱力学データベースが重要であり、このデータベースは商用ソフト毎に異なる[38]ことから、計算結果もそれぞれ異なる可能性が考えられる。しかしながら、こうした計算による合金鋼の Lehrer 図と実際の処理結果とを比較した系統的な報告はこれまで行われておらず、実用で使える合金鋼の Lehrer 図は未だ確立されていない。

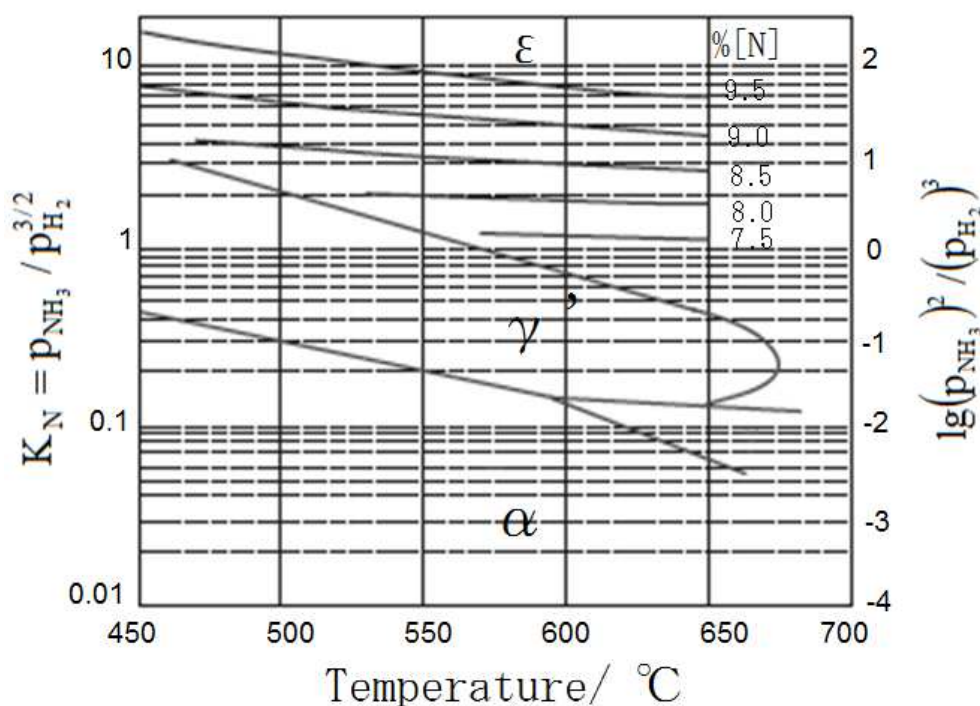


Fig.4 Lehrer diagram for pure iron[34] with isoconcentration lines added after Kunze[35,36]

#### 1.4.2 化合物層厚さ予測

化合物層厚さを予測する手法は、純鉄において多く報告されている[39-41]。これらの報告では、純鉄で形成される化合物層が、表面側から $\epsilon$ 相 $\rightarrow\gamma'$ 相と深さ方向に2層へと分かれることから、Fe-N 二元状態図を利用した各層の界面濃度の設定や層中の窒素濃度勾配をモデル化することで時間発展に伴う化合物層中の窒素濃度分布を計算し、それぞれの層厚さを求めている。しかし、1.3項で述べたように、合金鋼の化合物層中においては、 $\epsilon$ 相と $\gamma'$ 相が混在し、かつ拡散層側との界面では炭素濃化から $\epsilon$ 相が形成され易くなっている。また、鋼種や窒化条件によっても $\epsilon$ 相と $\gamma'$ 相の混在比率や分布のしかたも異なる。そこで、化合物層中の $\epsilon$ 相と $\gamma'$ 相の分布は考慮せず、化合物層表面から拡散層界面までの間の窒素濃度分布を線形勾配で近似したモデルが検討されている[37]。このモデルでは、平均化された化合物層中の拡散係数を鋼種毎に定義することによって合金鋼の化合物層厚さが予測可能であり、ガス窒化した AISI4140 鋼の化合物層厚さに対する実測値ともよく一致することが報告されている[37]。こうしたモデルから、前項で述べた化合物層厚さに及ぼす合金元素の影響を詳細に調べることはできないが、拡散係数という一つのパラメータの中に合金元素や窒化条件の影響を丸め込むことによって鋼種毎に化合物層厚さの予測が可能となっている。

#### 1.4.3 拡散層窒素濃度分布、硬さ分布予測

合金鋼において拡散層窒素濃度分布や硬さ分布を予測するモデルはこれまで多く報告されている。いずれのモデルも鋼材表面から心部に向かう固溶窒素の拡散場のみを解くか、合金窒化物の析出を考慮しながら同時に固溶窒素の拡散場を解くいずれかのモデルが提案されている。一般的に合金窒化物の析出は核生成と成長を伴うことから、核生成-成長型の計算モデルが多く報告されている[30-31,42]。また、これらのモデルは個々の析出粒子を時間毎、深さ方向毎に解析しており、求めた粒子サイズや体積から直接硬さを算出することが可能なモデルである。しかし、実際の拡散層でみられる析出物形状とは異なる球形を考慮している点や二元合金を仮定したモデル化までしか検討されておらず、実際にガス窒化处理した低合金鋼の硬さ分布を求めるには未だ至っていない。さらに、これらのモデルは個々の析出粒子を時間毎、深さ方向毎に解析するため、部品形状の解析が必要とされる現場レベルでは

長い計算時間を要することから、実用向きのモデルではない。一方、拡散層窒素濃度分布計算のみを目的としたモデルも提案されており、Sun[29]や Schercherl ら[43]の溶解度積を用いたモデル、Kammiga ら[44]の窒化物形成元素(Me)が窒素を一時的に Fe-Me-N 配列としてトラップするモデル、Murakami ら[45]の Me と N の n 次反応で析出量を仮定したモデルなどがある。いずれも拡散層窒素濃度分布の形成が合金窒化物の核生成や成長とは別の過程で律速されることを仮定したモデルであり、鋼種や窒化条件に対する適用範囲の限定が懸念される。また、これらのモデルを用いた計算結果から実際の硬さ分布を求めることはできない。しかし、一部の合金鋼や窒化条件では窒素濃度と硬さには線形の関係性がみられており、固溶窒素の拡散場のみ計算した簡単なモデルで硬さ分布の予測が検討されている[46, 47]。窒素濃度と硬さの関係について他の鋼種や窒化温度においても明らかとなれば、上記の窒素濃度分布予測モデルを活用して硬さ分布を求めることも可能と考えられる。

### 1.5 ガス窒化処理した低合金鋼の疲労特性

1.3 項で述べたとおり、ガス窒化した低合金鋼の窒化層は化合物層と拡散層の2つの層で構成される。この2つの層はそれぞれが疲労強度に大きな影響を与える。Fig. 5 に表面硬化処理材における硬化深さと疲労強度の関係[48]を示す。硬化層深さが浅い場合、内部起点で疲労破壊するため、拡散層の硬さ分布や残留応力分布が疲労強度を決める重要な因子となる。一方、適切な拡散層の硬さ分布が与えられ、内部起点による疲労破壊を回避した場合、疲労起点は表面へ移ることから疲労強度を決める因子は窒化層の表面組織、すなわち化合物層が重要となる。表面に化合物層が無い場合は、拡散層表面の硬さや残留応力が疲労強度を決める重要な因子となる。一方、化合物層が形成される場合、化合物層自体の強度や残留応力などなどが重要な因子になる。化合物層の強度や残留応力などは化合物層の相構造や厚さなどに由来するため、化合物層の相構造や厚さが疲労強度に及ぼす影響についてこれまで多く報告されている。例えば、0.1%C-1%Cr-0.25%Al 鋼[49]、SACM645 鋼[50]、ばね鋼[51, 52]においては、化合物層厚さを薄くするか、あるいは形成させない方が疲労強度が向上する。一方、炭素鋼や SCM435 鋼など合金成分がより少ない鋼では化合物層を形成させた方が化合物層を形成させないものより疲労強度は向上する[53, 54]。また、化合物層の相構造については、 $\epsilon$ 相よりも $\gamma'$ 相を選択する方が疲労

強度はさらに向上することが報告されている[3, 4, 54].

以上のことから、ガス窒化処理した低合金鋼の疲労強度を高めるためには、まず内部起点を避けるよう想定する負荷応力によりも高い硬さ分布を拡散層に与えることが第1の指針であり、次に相制御の観点から炭素鋼や SCM435 鋼においては $\gamma'$ 単相の化合物層を形成させること、また窒化鋼などクロムやアルミなどの合金成分が高い鋼種については、化合物層を形成させないことが疲労強度を高めるための重要な指針となる。しかし、表面に $\gamma'$ 相を形成させるか、あるいは化合物層を形成させないかを判断する鋼種などの選定基準は未だ明確にはされていない。

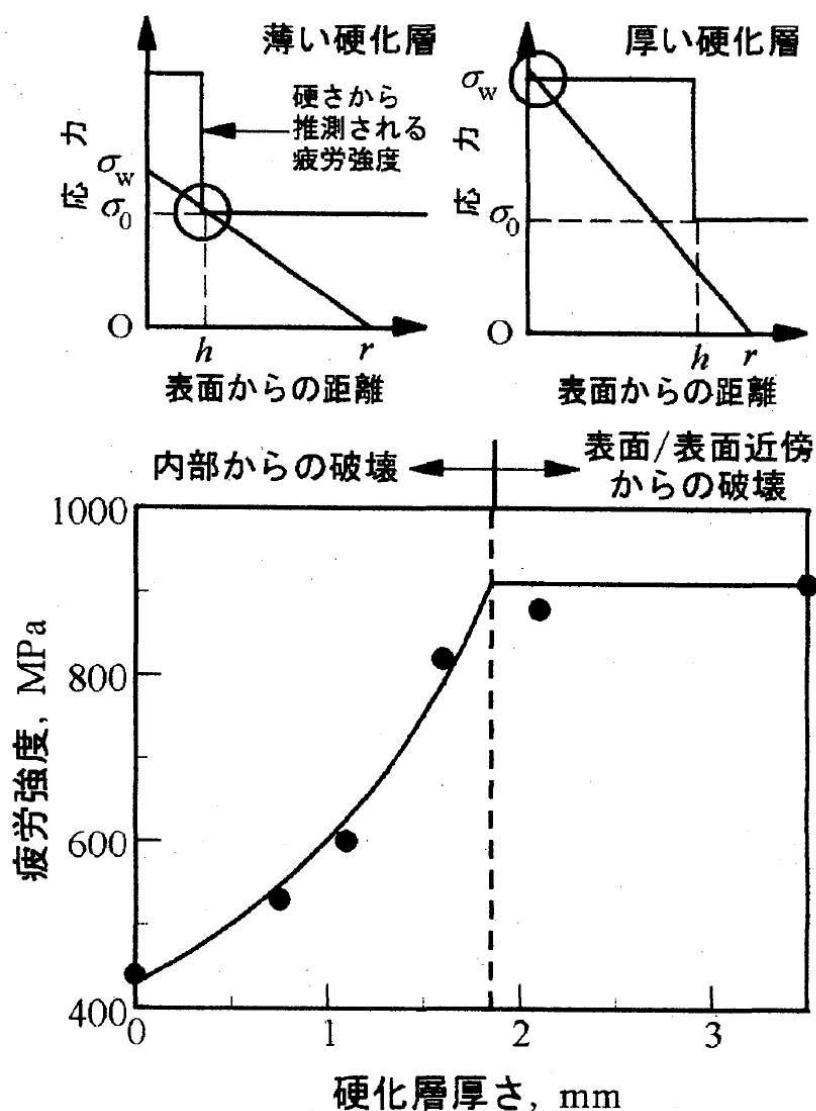


Fig.5 Relationship between fatigue strength and hardness depth in a surface hardening material[49].



## 1.6 本研究の目的および構成

今後、歯車など自動車部品における低ひずみ化のニーズはますます高まり、ガス窒化した低合金鋼の疲労強度向上に対する要求は増えるものと予想される。また、国内でも窒化ポテンシャル制御によるガス窒化处理技術が普及しつつある中、所望する窒化組織予測技術の重要性もますます強まるものと考えられる。本研究では、ガス窒化处理した低合金鋼において、 $\gamma'$ 単相化や化合物層レスを任意の硬さ分布に対して、鋼種毎に実現可能な窒化特性予測技術開発を目的とし、ガス窒化した低合金鋼のLehrer図および拡散層硬さ分布予測の技術確立を行う。

本論文は本章を含め以下の内容による6章から構成されている。

第2章では、低合金鋼へのLehrer図適用手法を確立することを目的に、主要合金元素、炭素、シリコン、マンガン、ニッケル、クロム、モリブデン、バナジウム、アルミが、 $\gamma'$ 相や $\epsilon$ 相の相安定性に及ぼす影響をCALPHAD法による合金鋼のLehrer図計算より明らかにする。また、 $\epsilon$ 相の安定性に最も影響が大きい炭素の影響について、実際に炭素量の異なる低合金鋼を用いた系統的なガス窒化处理実験を行い、 $\epsilon$ 相や $\gamma'$ 相の相安定性に及ぼす炭素量の影響を実処理と結びつけてさらに明らかにする。

第3章では、低合金鋼における拡散層硬さと窒素濃度の関係を明らかにすることを目的とし、2つの代表的なクロム含有低合金鋼JIS-SCM435鋼とDIN-31CrMoV9鋼、またクロムとアルミが複合添加された窒化鋼JIS-SACM645鋼の3鋼種に対して温度を変えたガス窒化处理を行い、拡散層の硬さと窒素濃度の関係を窒化温度と関連付けて定量的に明らかにする。また、得られた硬さと窒素濃度の関係について合金窒化物での転位のバイパス機構を伴う分散強化により考察を行う。

第4章では、個々の析出粒子を考慮することなく合金窒化物の体積のみ求めることが可能な核生成－成長型の計算モデルを構築し、3章で求めた窒素濃度と硬さの関係式を利用して硬さ分布の計算手法を確立する。また、ガス窒化处理したSCM435鋼と31CrMoV9鋼、SACM645鋼の3鋼種へ、確立した計算モデルが適用できるか、その精度を検証する。さらに、過剰窒素の効果や鋼中炭素の影響、また過去の計算モデルとの比較も行い、確立した計算手法の妥当性や精度についてさらに考察する。

第5章では、第2～4章で得られた低合金鋼のLehrer図や拡散層硬さ分布予測手法の応用技術として $\gamma'$ 単相化合物層の実現とその厚膜化や化合物層レスの硬さ分布形成を短時間で実現する方法について述べる。

第6章は結論であり本研究の結果と総括について述べる。

## 参考文献

- [1]内藤武志：浸炭焼入れの実際，第2版，日刊工業新聞社，(1999)。
- [2]三輪能久, 柴田伸也, 花川勝則, 生野祐治, 三原孝司, 迫誠夫：マツダ技法，8 (1990) pp. 130-136.
- [3]小林厚, 前田晋, 今高秀樹, 行徳裕也, 祐谷将人, 清水雄一郎, 金山正男：自動車技術会 学術講演会前刷集 No. 14-14 (2014) pp. 21-26.
- [4]中島賢也, 平岡泰, 熊谷進, 渡邊陽一：第77回日本熱処理講演大会概要集, (2014) p. 15.
- [5]ディータリートケほか：鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター，(2011)。
- [6]平岡泰, 渡邊陽一：熱処理, 55 (2015) pp. 7-11.
- [7]Weymer, P.：HEAT TREATING PROCESS, (2008) p. 51.
- [8]H. -J. Spies, H. Le Thien and H. B. Biermann: Metal Science and Heat Treatment, 46 (2004) pp. 272-276.
- [9]K. -M. Winter, S. Hoja, H. Klümper-Westkamp: HTM 66 (2011) pp. 68-75.
- [10]H. J. Spies, H. Le Thien and H. B. Biemann: International Heat Treatment and Surface Engineering, 1 (2007) pp. 64-72.
- [11]鮎谷清司：工業加熱 47 (2011) pp. 7-17.
- [12]Stange 社のホームページ: <http://www.stange-elektronik.com/>
- [13]Lohrmann, M.：Heat Treatment of Metals, 28 (2001) pp. 53-55.
- [14]高瀬孝夫：熱処理, 12 (1972) pp. 242-249.
- [15]松井勝幸, 小林直樹, 石島正規：鑄鍛造と熱処理, (1990) pp. 41-49.
- [16]宮田武, 伏見慎二：熱処理, 16 (1976) pp. 140-145.
- [17]井上圭介, 紅林豊：日本熱処理技術協会講演大会概要集, 50 (2000) pp. 45-46.
- [18]大同特殊鋼：電気製鋼, 75 (2004) p. 69.
- [19]山陽特殊製鋼：山陽特殊製鋼技報, 5 (1999) pp. 121-122.
- [20]住友金属工業：住友金属, 45 (1993) pp. 123-124.
- [21]高田勝典：特殊鋼, 41 (1992) pp. 55-56.
- [22]渡辺幹, 上野英生, 福住達夫：三菱製鋼技報, 34 (2000) pp. 1-9.

- [23]河田一喜：熱処理, 49 (2009) pp. 64-68.
- [24]T. Umeda, K. Miyabe: KOMATSU TECHNICAL REPORT, 60 (2014) pp. 17-23.
- [25]A. Marciniak: Surface Engineering, 1 (1985) pp. 283-288.
- [26]Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Ohishi, K. Hono, G. Miyamoto, T. Furuhashi: Metall. Mat. Trans. A 45A (2014) pp. 239-249.
- [27]横井直樹, 平岡泰, 井上幸一郎：電気製鋼, 78 (2007) pp. 315-322.
- [28]石川信行, 白神哲夫, 佐藤馨, 石黒守幸, 梶澤均, 桑原美博：鉄と鋼, 82 (1996) pp. 66-71.
- [29]Y. Sun, T. Bell: Mater. Sci. Eng. A224 (1997) 33-47.
- [30]楠見和久, 瀬沼武秀, 末広正芳, 杉山昌章, 松尾征夫：鉄と鋼, 86 (2000) pp. 42-48.
- [31]N. Sylva, S. Klinaku and F. Aliaj: Res. J. Appl. Sci. 5 (2010) pp. 444-450.
- [32]宮本吾郎, 富尾悠索, 末次祥太郎, 古原忠：熱処理, 51 (2013) pp. 128-133.
- [33]E. J. Mittemeijer and J. T. Slycke: Surface Engineering, 12, (1996) p. 152.
- [34]E. Lehrer: Zeitschrift für Elektrochemie, 36 (1930) pp. 383-392.
- [35]Kunze, J.: Nitrogen and Carbon in Iron and Steel-Thermodynamics Physical Research (Berlin: Akademie Verlag), 16 (1990).
- [36]Kunze, J.: HTM, 51 (1996) p. 348.
- [37]M. Yang, B. Yao, Y. H. Sohn, R. D. Sisson, Jr: International Heat Treatment and Surface Engineering, 5 (2011) p. 122.
- [38]阿部太一, 橋本清：熱処理, 49 (2009) pp. 194-200.
- [39]M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer: Metallurgical and Materials Transactions A, 26A January (1995) pp. 57-74.
- [40]M. Keddad, M. E. Djeghlal, L. Barrallier: Materials Science and Engineering A 378 (2004) pp. 475-478.
- [41]H. Du and J. Agren: Z. Metallkd. 86 (1995) pp. 522-529.
- [42]Y. Tomio, G. Miyamoto and T. Furuhashi: CAMP-ISIJ 21 (2008) pp. 367-368.
- [43]R. E. Schacherl, P. C. J. Graat, E. J. Mittemeijer: Metal. Mater. Trans. A 35A (2004) pp. 3387-3398.
- [44]J. -D. Kamminga, G. C. A. M. Janssen: Surf. Coat Technol., 200 (2006) pp. 5896-5901.

- [45]K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Suzuki: *Acta Mater.*, 53 (2005) pp. 2563-2579.
- [46]A. Amano, T. Sakakibara and M. Wakita: *ばね論文集*, 49 (2004) pp. 15-19.
- [47]Richard D. Sisson Jr.: Nitriding symposium 3, Las Vegas, November 14-15 (2013).
- [48]加賀谷忠治, 森田辰郎: *材料*, 52 (2003) pp. 546-551.
- [49]磯川憲二, 渡辺敏幸, 加藤哲男: 日本金属学会第 81 回講演大会前刷集, (1977) p. 237.
- [50]藤木榮: 日本金属学会第 82 回春季講演大会概要集, (1978) p. 7.
- [51]近藤覚, 伊沢佳伸, 中野修, 内田尚志, 小野田光芳: *熱処理*, 36 (1996) pp. 34-40.
- [52]前川恵一, 村上敦, 橋村雅之, 鎗田博, 渡辺崇則: *Honda R&D Technical Review*, 22 (2010) pp. 63-69.
- [53]竹内栄一, 藤木榮: *熱処理*, 20 (1980) pp. 233-237.
- [54]石田暁丈, 平岡泰, 渡邊陽一, 岡田圭亮: 日本熱処理技術協会第 80 回秋季講演大会概要集, (2015).

## 第2章 ガス窒化処理した低合金鋼の Lehrer 図[1,2]

### 2.1 緒言

ガス窒化処理では、 $H_2$  センサを用いた窒化ポテンシャル( $K_N$ )制御[3]により、鋼材表面に生成する化合物層中の $\gamma'$ 相( $Fe_4N$ )の制御[4]、あるいは化合物層の生成しない処理[5]を行い、鋼材の疲労強度や耐摩耗性を改善させる。一方、この炉内雰囲気中の $K_N$ は、鋼材表面の窒素活量と温度毎に関連付けられるため[6]、 $K_N$ と温度を軸として描かれた平衡状態図である Lehrer 図[7]の活用により表面相構造の予測が可能となる。従って、 $K_N$ 制御したガス窒化処理を用いて表面相構造の最適化を行うためには、Lehrer 図の利用が必要となる。Lehrer 図は窒化条件と生成相の関係を把握できる利便性があるものの、実用上重要な合金鋼の Lehrer 図はほとんどなく、生産現場では、純鉄をベースとした Lehrer 図が近似的に用いられている。

最近では市販熱力学計算ソフトウェアの発展により、合金鋼における Lehrer 図の計算も可能となっていることから[8]、一部の低合金鋼においては Lehrer 図の計算結果が報告されている[9]。しかし、計算された Lehrer 図を用いた化合物層相構造制御についてはまだ実例が報告されておらず実用レベルで使用されていない。一方、炭素は従来から $\epsilon$ 相を安定化する元素として知られており、Fe-C 二元合金における Lehrer 図の計算結果[10]から示されている。しかし、実用鋼を対象とする炭素量の影響について系統的な実験結果はほとんどみられておらず、実用における炭素の影響は不明である。また、炭素以外の元素についても系統的な報告は見られず個々の元素の影響については不明な点が多い。

そこで、本研究では実用鋼を対象とした精度の高い Lehrer 図を得ることを目標に、基本的な合金元素である C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, Al が $\gamma'$ 相や $\epsilon$ 相の相安定に及ぼす影響について、熱力学計算ソフトウェア Pandat[11]を用いて詳細に検討した。また、炭素量の異なる低合金鋼を用いた系統的ガス窒化処理実験を行い、炭素の影響についてさらに詳細な検証を行った。

### 2.2.1 熱力学計算方法

$$a_N = \exp\left(\frac{\mu_N - \mu_{N_{\text{gas}}}}{RT}\right) \cdot \dots \cdot \quad (2.1)$$
$$K_N = \frac{a_N}{K_T} \cdot \dots \cdot \quad (2.2)$$

Fe-M( $\text{C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, Al}$ ) 二元合金の平衡状態図計算は, Fe に対する M の添加量を C は 0.1 mass%, 0.45 mass%, 1.0 mass%, Si, Mn, Ni はそれぞれ 2%mass%, Cr, Mo は 3mass%, また V, Al は 1mass%として, 窒素と温度を軸とした切断状態図の計算を 0~10 mass%N の窒素濃度範囲, また 723 K~973 K の温度範囲で行った. この計算結果から  $\gamma'$  相と  $\epsilon$  相の相安定性に及ぼす第二元素 M の影響を評価した.

供試材は、真空高周波誘導炉で溶解した 7 kg 鋼塊を、熱間鍛造によって  $\phi 22\text{mm}$  丸棒に加工した。その後、長手方向に垂直に  $\phi 22\text{mm} \times 6\text{mm}$  の円柱状試験片を切り出した。各試験片には、焼入れ処理または焼入れ・焼戻し処理を施した。す

なわち，S10C 鋼は 1223 K で 1.8 ks 保持後水冷した．S45C 鋼は 1153 K で 1.8 ks 保持後油冷し，その後 823 K で 3.6 ks 保持後空冷した．Fe-1.0%C 鋼は 1093 K で 1.8 ks 保持後油冷し，その後 453 K で 5.4 ks 保持後空冷した．熱処理後，各試験片の表面を 0.25 mm 研削し，#400 まで機械研磨仕上げを施した．

Table 2.1 The chemical compositions of test steels (mass%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni
S10C	0.09	0.22	0.6	0.022	0.002	0.10
S45C	0.45	0.21	0.6	0.020	0.002	0.10
Fe-1.0%C	0.99	0.19	0.6	0.021	0.002	0.11

### 2.2.3 ガス窒化処理方法

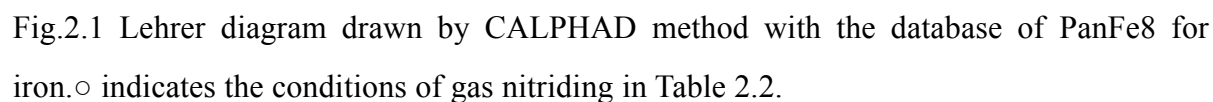
試験片をアセトン中で超音波洗浄後に、ガス窒化処理に供した。Table 2.2 に実施した窒化処理温度・時間、 $K_N$  の値、また Fig.2.1 に 2.2.1 節の手法で計算された純鉄における Lehrer 図上での位置を示す。窒化温度条件は 723 K、773 K また 823 K の 3 種であり、各温度において純鉄の Lehrer 図における主要な相である  $\alpha$  相、 $\gamma'$  相、 $\epsilon$  相のそれぞれの相境界近傍を与える  $K_N$  条件、すなわち 723 K においては  $0.27 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $0.9 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $3.1 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $7.2 \text{ atm}^{-1/2}$ 、773 K においては  $0.15 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $0.5 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $1.7 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $4.0 \text{ atm}^{-1/2}$ 、また 823 K においては  $0.09 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $0.3 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $1.0 \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $2.4 \text{ atm}^{-1/2}$  の窒化ポテンシャルを選定した。さらに窒化時間については、823 K で合金鋼の拡散層が軟化しない実用的な範囲で 72 ks を選定した。ただし、723 K においては 72 ks のガス窒化処理時間では化合物層厚さが薄く、後述する X 線回折による測定が困難となるため、773 K と同程度の化合物層厚さとなるよう 144 ks まで延長してガス窒化処理を実施した。

ガス窒化処理では、設定した  $K_N$  値になるよう、Process Electronic 社製の H2smart™[16]を使って炉内の  $H_2$  濃度を連続的に分析し、設定された  $K_N$  値になるようマスフローコントローラにより  $NH_3$  流量を制御した。 $K_N$  値の算出は、測定された炉内  $H_2$  濃度と式(2.3)に示した  $NH_3$  分解反応[6]から炉内  $NH_3$  濃度を逆算し、式(2.4)[6]を用いて行った。



ここで、 $p_{\text{NH}_3}$  と  $p_{\text{H}_2}$  は炉内のアンモニア分圧と水素分圧であり、炉内全体の圧力は 1 atm と仮定した。また、 $\text{NH}_3$  のみで炉内  $K_N$  値を設定値まで下げられない場合は、 $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  が 3:1 割合の混合ガスを炉内に一定流量で流しながら処理を行った。

Temperature[K]	Time[ks]	Nitriding Potential[atm <sup>-1/2</sup> ]			
823	72	0.09	0.3	1.0	2.4
773	72	0.15	0.5	1.7	4.0
723	144	0.27	0.9	3.1	7.2



ガス窒化処理された試験片の表面について、粉末X線回折装置（株式会社リガク製 SmartLab, Co 対陰極, 40 kV - 40 mA）を用いた微小角入射X線回折法[17]による回



折角  $2\theta$  の測定を行った。X線入射角は  $1^\circ$  であり、X線侵入深さ  $t$  は、回折線利用率を 99% ( $K_x=4.61$ )、X線入射角を  $\beta$ 、また  $\alpha$ -Fe、 $\gamma'$  相、 $\epsilon$  相の線吸収係数  $\mu \text{ cm}^{-1}$  をそれぞれ、415.7、358.4、339.9 として [18]、式 (2.5) [19] を用いて計算すると、約  $1.0(\alpha\text{-Fe})\mu\text{m}$  と約  $1.2 \mu\text{m}$  ( $\gamma'$  相、 $\epsilon$  相) となる。したがって、本測定では約  $1.0\sim 1.2 \mu\text{m}$  の深さ領域を解析した結果が得られると推定される。

$$t = \frac{K_x \sin \beta}{2\mu} \dots \dots \dots (2.5)$$

X線回折後、試験片  $\phi 22 \text{ mm}$  平面中心部の縦断面を光学顕微鏡により観察し、窒化層表面に形成された化合物層の観察を行った。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 合金鋼の Lehrer 図計算結果

Fig.2.2 に報告されている純鉄 Lehrer 図 [7] の例を示す。Fig.2.1 の計算結果と比較し、ほぼ同形状の計算結果が得られており、従来報告されている Lehrer 図と同等の形状が本計算によっても得られていることが確認された。

次に、C を除く Fe-M 二元合金に対する Lehrer 図の計算結果を Fig.2.3 に示す。純鉄の Lehrer 図と同様にいずれの元素を添加しても低窒化ポテンシャル側から高窒化ポテンシャル側へ向かって  $\alpha$  相、 $\gamma'$  相、 $\epsilon$  相がそれぞれ存在し、それらを区分する相境界が現れる。窒化物形成元素の添加により、それらの相領域には合金窒化物も共存する。ただし、Fig.2.3(b) の Fe-2mass%Mn の計算結果では  $\gamma'$  相と  $\text{Mn}_6\text{N}_5$  の共存領域より高温側約  $843\sim 943 \text{ K}$  の間に  $\gamma'$  単相領域が一部みられ、また、高窒化ポテンシャル側の  $\epsilon$  単相領域が  $823 \text{ K}$  より高温側にみられるという他の元素とは異なる特徴が見られる。後者の  $\epsilon$  単相領域が高温側に現れる傾向は、Fig.2.3(e) の Fe-3mass%Mo の計算結果でも同様にみられる。さらに、Fig.2.4 に Fe-C 二元系合金における Lehrer 図の計算結果を示す。Fe-C-N 三元系の場合、純鉄の Lehrer 図には現れない  $\gamma'$  相と  $\epsilon$  相の二相域が生じ、 $\gamma'$  単相域は Fe-0.1%C のみ現れ、Fe-0.45%、1.0%C では現れない。また、 $\alpha$  単相域は消滅してセメントイト ( $\theta$ ) 相との二相域となる。

上記の結果から、 $\gamma'$  相と  $\epsilon$  相の相安定性に対する第二元素の影響を定量的に把握するため、純鉄における  $\gamma'$  相と  $\alpha$  相、 $\gamma'$  相と  $\epsilon$  相の相境界近傍に相当する部分を拡大して Fig.2.5 に示す。Fig.2.5 に示した Fe-M 二元合金の境界線は、Fig.2.3 と Fig.2.4 の計

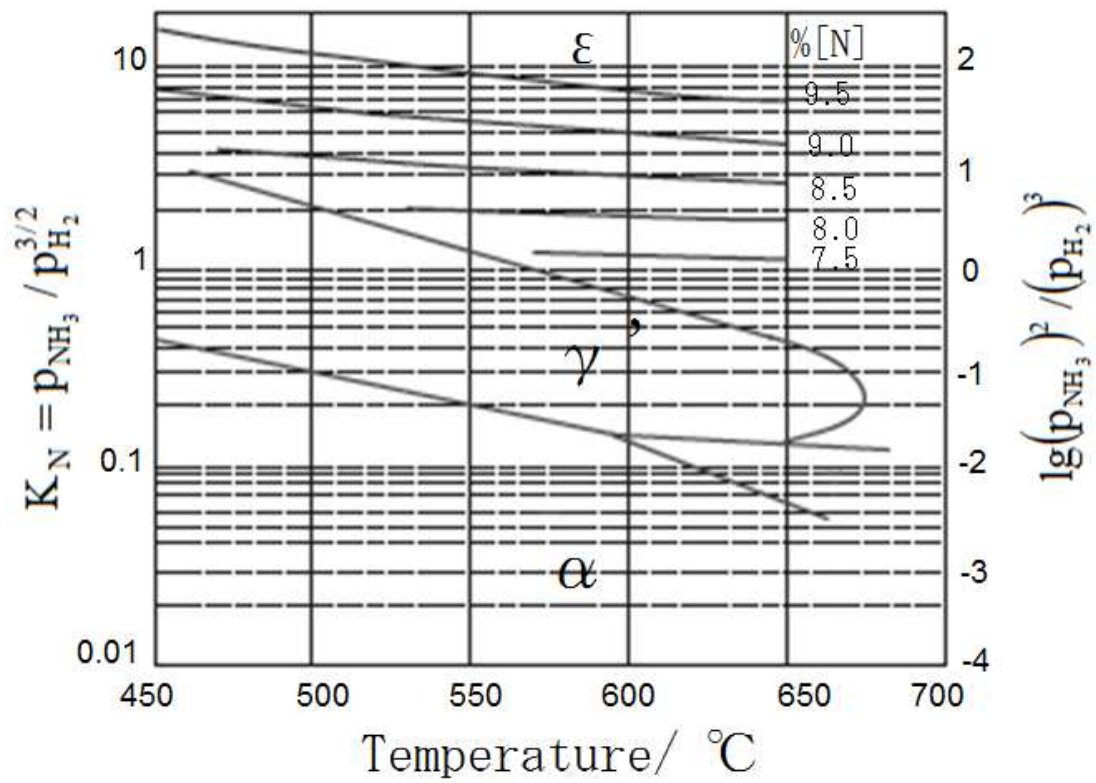


Fig.2.2 Lehrer diagram for pure iron [7] with isoconcentration lines added after Kunze[20,21]

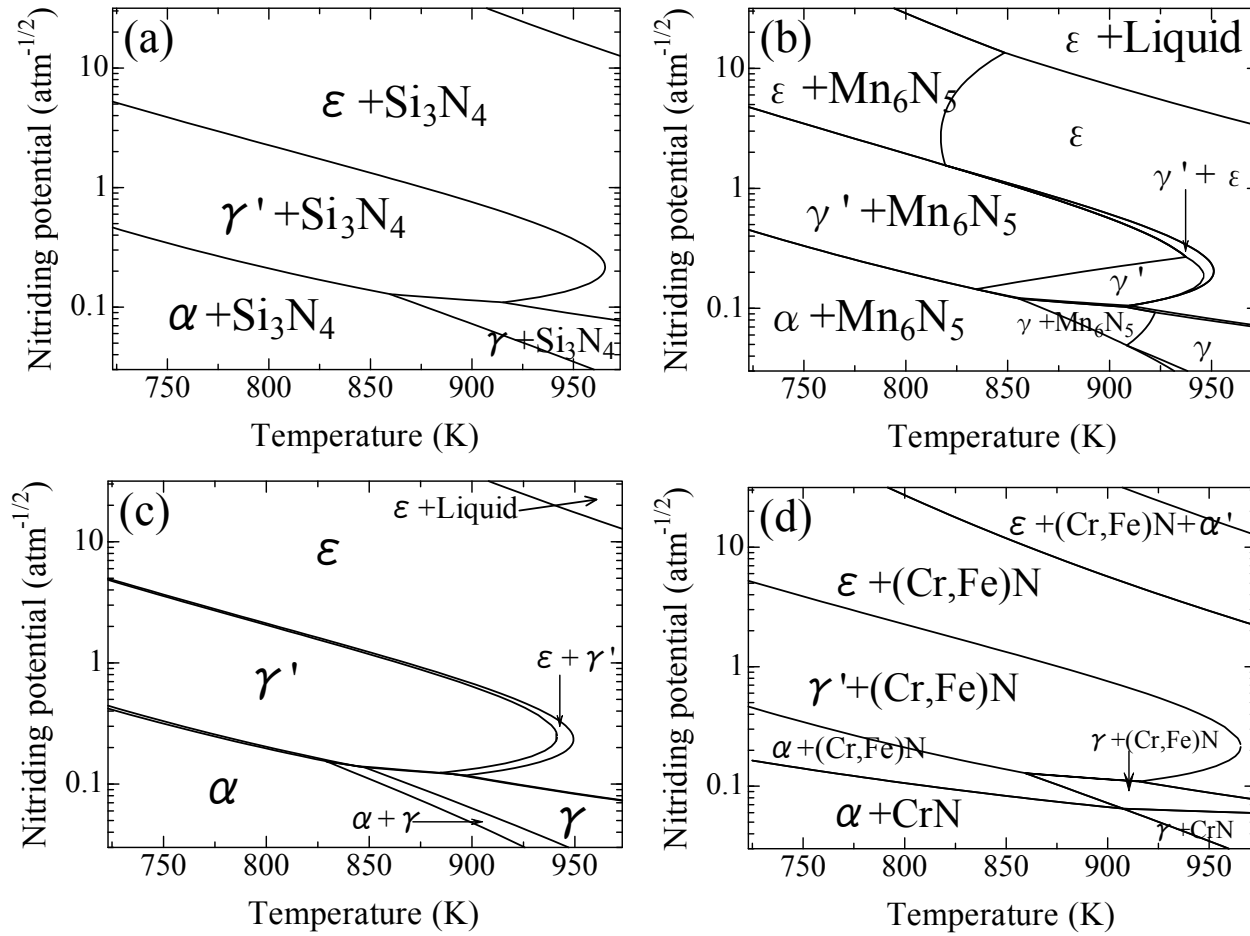


Fig.2.3(1/2) Lehrer diagram of Fe-M binary alloy: (a)Fe-2mass%Si, (b)Fe-2mass%Mn, (c)Fe-2mass%Ni (d)Fe-3mass%Cr, (e)Fe-3mass%Mo, (f)Fe-1mass%V and (g)Fe-1mass%Al.

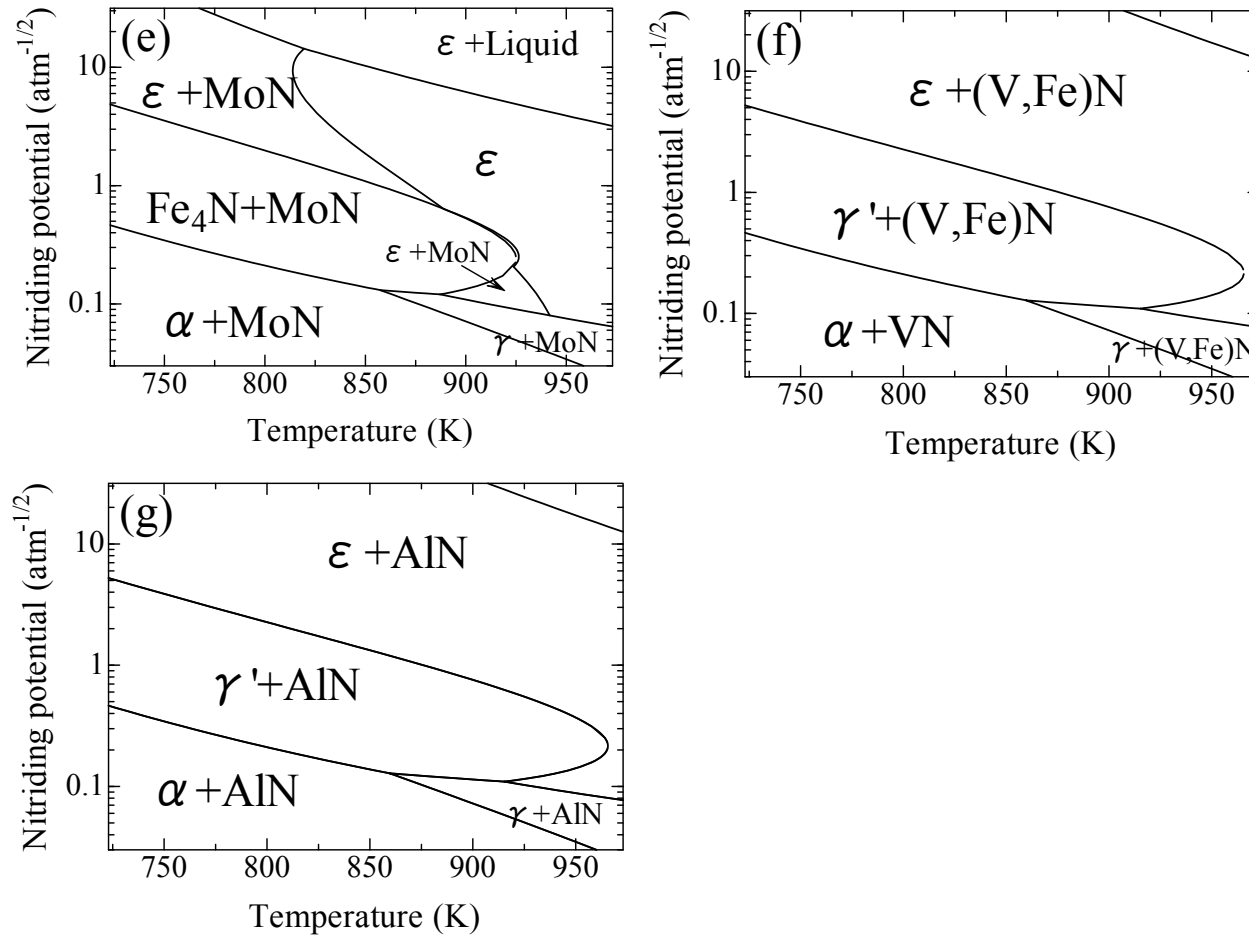


Fig.2.3(2/2) Lehrer diagram of Fe-M binary alloy: (a)Fe-2mass%Si, (b)Fe-2mass%Mn, (c)Fe-2mass%Ni (d)Fe-3mass%Cr, (e)Fe-3mass%Mo, (f)Fe-1mass%V and (g)Fe-1mass%Al.

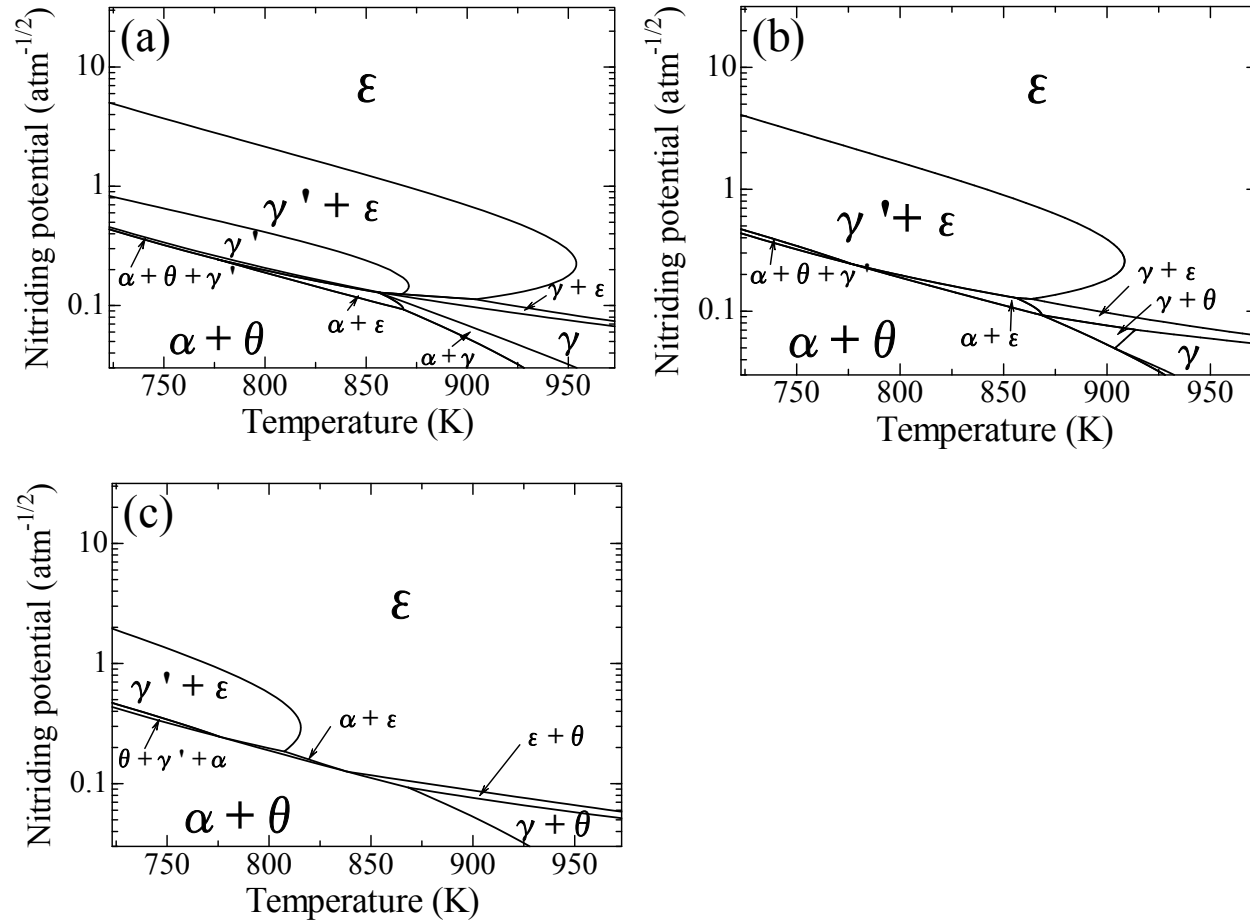


Fig.2.4 Lehrer diagram of Fe-C binary alloy: (a)Fe-0.1mass%C, (b)Fe-0.45mass%C, (c)Fe-1.0mass%C.

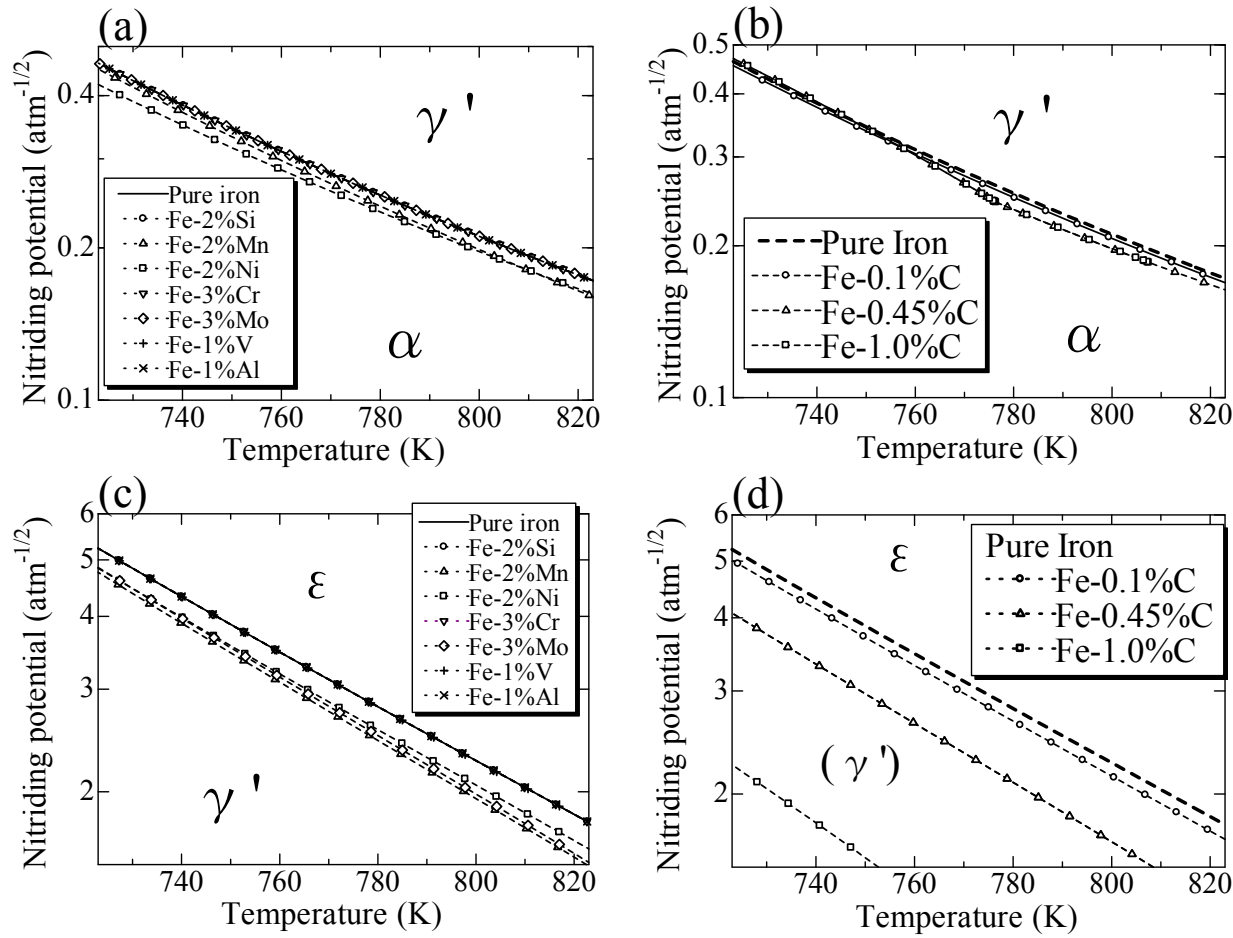


Fig.2.5 A part of the Lehrer diagram of Fe-M[=0.1mass%C, 0.45mass%C, 1.0mass%C, 2mass%Si, 2mass%Mn, 2mass%Ni, 3mass%Cr, 3mass%Mo, 1mass%V, 1mass%Al] binary alloy calculated by CALPHAD method using the database of PanFe8, describing the phase equilibrium boundary between (a)(b)  $\alpha$  and  $\gamma'$ , (c)(d)  $\gamma'$  and  $\epsilon$  in iron.

算結果から $\alpha$ 相が現れる前後の境界線について置換型元素の影響を Fig.2.5(a), 炭素の影響を Fig.2.5(b)に, また $\epsilon$ 相が現れる前後の境界線について置換型元素の影響を Fig.2.5(c), 炭素の影響を Fig.2.5(d)に示した. なお, ガス窒化処理の温度域である 723 K~823 K を選択して図示した.  $\gamma'$ 相の相安定性は, その低  $K_N$  側 ( $\alpha$ 相との境界側)において増しており, いずれの添加元素とも同一温度における純鉄の結果と比べて $\gamma'$ 相を低  $K_N$  側へ安定化させる (Fig.2.5(a)(b)). しかし, 最も $\gamma'$ 相を低  $K_N$  側へ安定化させる Fe-1.0%C 鋼においても, 例えば 773 K の相境界位置は純鉄のそれに比べて,  $0.02 \text{ atm}^{-1/2}$  程度の小さいのみであり, その影響は非常に小さい. 一方, 高  $K_N$  側 ( $\epsilon$ 相との相境界側)で縮小している. すなわち, 同一温度での純鉄の結果と比べて, いずれの添加元素とも $\gamma'$ 相と $\epsilon$ 相の相境界を低  $K_N$  側へ移動させ,  $\epsilon$ 相領域が低  $K_N$  側に拡大して安定化している (Fig.2.5(c)(d)). 特に, 炭素の影響が大きく, 773 K での相境界位置の移動量でみると, Fe-0.1mass%C では約 $-0.1 \text{ atm}^{-1/2}$ と少ないものの, Fe-0.45mass%C では約 $-0.7 \text{ atm}^{-1/2}$ , Fe-1.0mass%C では約 $-1.8 \text{ atm}^{-1/2}$ である. Du[10]は炭素活量増加に伴う低温・低  $K_N$  側への $\epsilon$ 相安定化を報告しており, 本研究の計算結果の傾向はこれとほぼ一致する. 置換型元素の場合, 2 mass%の Ni と Mn で $-0.3 \text{ atm}^{-1/2}$ 程度であり, その影響は 0.45 mass%C や 1.0 mass%C に比べると非常に小さい.

Lehrer 図上での $\gamma'$ 相 $\epsilon$ 相の相安定性に及ぼす Si や Mn など置換型元素の影響は, これまで系統的な報告は計算結果のみならず, 実験結果としてもほとんど報告されていなかった. 上述のように, これら添加元素の影響が Lehrer 図上での $\gamma'$ 相や $\epsilon$ 相の相安定性に大きな影響を与えないという計算結果は, 今後, ガス窒化処理に適用する合金鋼への定性的な条件設定指針になるものと考えられる.

### 2.3.2 X 線回折結果

Table 2.2 の条件によりガス窒化された S10C 鋼, S45C 鋼, Fe-1.0%C 鋼の表面 X 線回折結果と, 2.3.1 項で得られた計算結果との比較を Table 2.3 に示す. なお, 供試材は実用鋼と同等の Si や Mn などの不純物元素を含んでいるが, 計算結果は Fig.2.4(a)~(c)を S10C 鋼, S45C 鋼, Fe-1.0%C 鋼の Lehrer 線図として近似的に扱う. 各温度において選定した 4 水準の  $K_N$  値から, 最も低い水準(723 K-  $K_N$ 0.27, 773 K-  $K_N$ 0.15, 823 K-  $K_N$ 0.09)では, いずれの鋼種も Fig.2.4 の計算結果では $\alpha+\theta$ 二相域であるのに対し, 実験結果では $\alpha$ 単相域であることから両者は一致しない. 次に, 各温

Table 2.3 Phase analyses for the specimen surfaces of S10C, S45C and Fe-1.0%C as gas nitrided. Hatched columns are highlighted mismatches of stable phases between XRD analyses and CALPHAD calculations.

723 K	Nitriding Potential	0.27 [atm <sup>-1/2</sup> ]			0.9 [atm <sup>-1/2</sup> ]			3.1 [atm <sup>-1/2</sup> ]			7.2 [atm <sup>-1/2</sup> ]		
	Steels	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C
	X-ray diffraction	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$
	Calculation	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\gamma'$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$
773 K	Nitriding Potential	0.15 [atm <sup>-1/2</sup> ]			0.5 [atm <sup>-1/2</sup> ]			1.7 [atm <sup>-1/2</sup> ]			4.0 [atm <sup>-1/2</sup> ]		
	Steels	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C
	X-ray diffraction	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$
	Calculation	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\gamma'$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$
823 K	Nitriding Potential	0.09 [atm <sup>-1/2</sup> ]			0.3 [atm <sup>-1/2</sup> ]			1.0 [atm <sup>-1/2</sup> ]			2.4 [atm <sup>-1/2</sup> ]		
	Steels	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C	S10C	S45C	Fe-1.0%C
	X-ray diffraction	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\gamma'$	$\gamma'$	$\gamma'$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$
	Calculation	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\gamma'$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$



度で  $K_N$  値が 2 番目に低い水準(723 K-  $K_N0.9$ , 773 K-  $K_N0.5$ , 823 K-  $K_N0.3$ )では, S10C 鋼以外の鋼種では計算結果と実験結果は一致しなかった. ただし, S10C 鋼の X 線回折結果から  $\alpha$  相と  $\gamma'$  相の二相が検出されており, 計算結果である  $\gamma'$  単相の結果とは一致してないが, X 線強度プロファイルの測定結果から  $\gamma'$  相に対する  $\alpha$  相の相対強度が約 1/7 と非常に小さいことや光学顕微鏡組織観察結果から化合物層厚さが前者の条件ではサブミクロン $\sim$ 1.5  $\mu\text{m}$  程度, 後者の条件では 1  $\mu\text{m}$  $\sim$ 3  $\mu\text{m}$  程度と薄いため母材のピークを検出したものとし, ここでは同定された  $\alpha$  相は除外して判定した. 次に, 各温度で  $K_N$  値が 2 番目に高い水準(723 K-  $K_N3.1$ , 773 K-  $K_N1.7$ , 823 K-  $K_N1.0$ )では, S10C 鋼, S45C 鋼では計算結果と実験結果が一致し, Fe-1.0%C 鋼では一致しなかった. 最後に, 各温度で  $K_N$  値が 1 番高い水準(723 K-  $K_N7.2$ , 773 K-  $K_N4.0$ , 823 K-  $K_N2.4$ )では, 823 K-  $K_N2.4$  の結果以外はいずれの鋼種も計算結果と実験結果は一致した.

### 2.3.3 光学顕微鏡組織

Fig.2.6 に S10C 鋼における各条件でのガス窒化処理後の光学顕微鏡観察及び化合物層厚さの結果を示す. 各温度で最も低い  $K_N$  の条件(723 K-  $K_N0.27$ , 773 K-  $K_N0.15$ , 823 K-  $K_N0.09$ )以外は皆, 表面に化合物層の生成が見られ, この結果は前項の X 線回折結果と一致する. また, 化合物層厚さは,  $K_N$  や温度によって異なり,  $K_N$  や温度が高くなるほど厚くなる傾向がみられる. 2.2.4 節で述べたように, X 線侵入深さは  $\gamma'$  相や  $\epsilon$  相では約 1.2  $\mu\text{m}$  であるため, 723 K-  $K_N0.3$  と 773 K-  $K_N0.5$  の条件は化合物層の表面側にとどまらず, 表面 $\sim$ 内部まで化合物層全体の相構造解析を行っている. 各温度における最も低い  $K_N$  値で化合物層が生成しない結果, また  $K_N$  値や温度が高いほど化合物層が厚くなる傾向は, S45C 鋼, Fe-1.0mass%C 鋼でも同様であった. ただし, S10C 鋼よりも S45C 鋼と Fe-1.0%C 鋼の方が化合物層厚さは厚くなる傾向がみられた. Fig.2.7 に Table 2.3 の X 線回折結果から  $\gamma'$  単相を示す 823 K-  $K_N0.5$  - 72 ks の処理条件, また  $\epsilon$  単相を示す 773 K-  $K_N4.0$  - 72ks の処理条件における S45C 鋼, Fe-1.0%C 鋼の光学顕微鏡組織観察結果を示す. S10C 鋼に比べ S45C 鋼や Fe-1.0%C 鋼の方が, 前者の  $\gamma'$  単相の条件ではサブミクロン程度, 後者の  $\epsilon$  単相の条件では 4 $\sim$ 5  $\mu\text{m}$  程度化合物層が厚くなっている. さらに, S45C 鋼よりも Fe-1.0%C 鋼の方がサブミクロン $\sim$ 1  $\mu\text{m}$  程度化合物層はさらに厚くなる傾向がみられた.

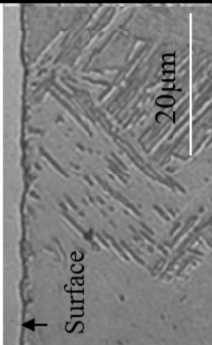
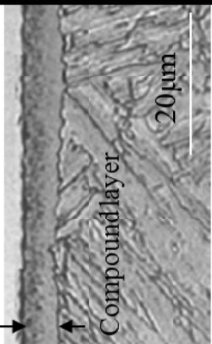
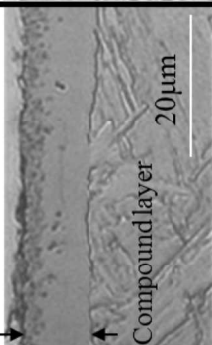
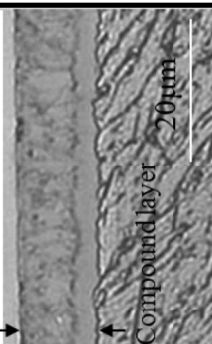
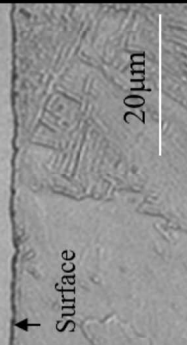
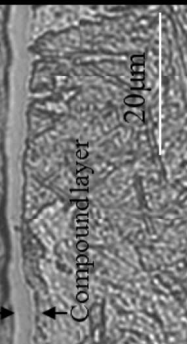

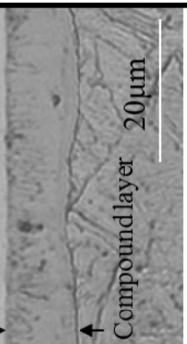
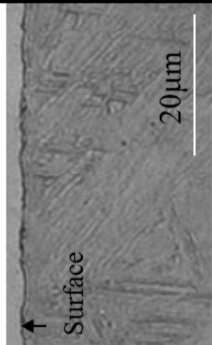
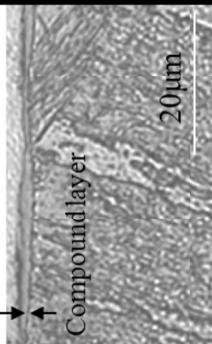
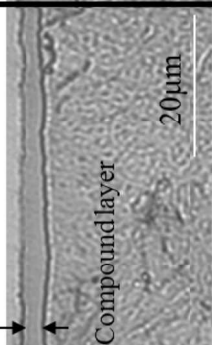
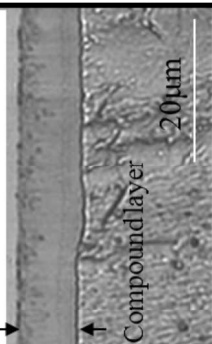
823 K	$K_N=0.09$  CLT=0 μm	$K_N=0.3$  CLT=4 ~ 6 μm	$K_N=1.0$  CLT=9.5 ~ 11 μm	$K_N=2.4$  CLT=11.5 ~ 12.5 μm
	$K_N=0.15$  CLT=0 μm	$K_N=0.5$  CLT=1 ~ 2.6 μm	$K_N=1.7$  CLT=4 ~ 5 μm	$K_N=4.0$  CLT=8.5 ~ 10 μm
	$K_N=0.27$  CLT=0 μm	$K_N=0.9$  CLT=0 ~ 1.5 μm	$K_N=3.1$  CLT=3 ~ 4 μm	$K_N=7.2$  CLT=8 ~ 9 μm

Fig.2.6 Microstructures near the surface of gas-nitrided S10C steel in the cross section. CLT stands for compound layer thickness.

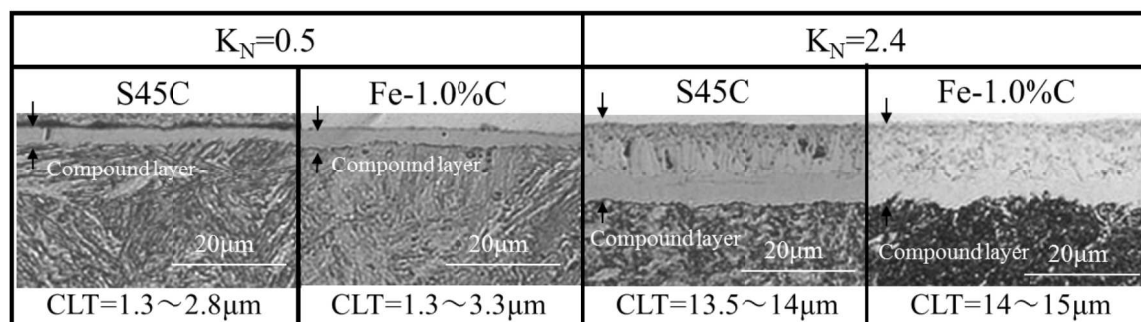


Fig.2.7 Microstructures near the surface of gas-nitrided S45C and Fe-1.0%C steels at 773 K for 72 ks under  $K_N=0.5$  and 2.4, respectively.

ポーラス構造については，Fig.2.6 の S10C 鋼の結果から  $K_N$  や温度が高くなるほど化合物層中に占める割合が増加する傾向がみられた．S45C 鋼や Fe-1.0%C 鋼でも  $K_N$  や温度が高くなるほど化合物層中のポーラス領域が増加する傾向は同じであった．ポーラス構造は最表面から深さ方向へ向かって生成しているため，前項の X 線回折においては，このポーラスが形成された領域中の相構造を解析していることになる．

## 2.4 考察

### 2.4.1 X 線回折結果と計算結果の比較

2.3.2 項に述べたように，各温度で  $K_N$  値が最も低い水準(723 K-  $K_N0.27$ , 773 K-  $K_N0.15$ , 823 K-  $K_N0.09$ )と 823 K-  $K_N2.4$  の結果は，いずれの鋼とも計算結果と実験結果とが一致せず，その他の水準においては，炭素量の多い鋼種ほど計算結果と実験結果が一致しない結果となった．これらの原因について以下に考察する．

まず，各温度で  $K_N$  値が最も低い水準において，実験結果がいずれの鋼種も計算結果である  $\alpha$  とセメンタイトの二相とはならず， $\alpha$  単相となる理由については，S10C 鋼は母材の炭素量が少なく窒化処理温度でのセメンタイト生成量は 2% 未満であるため X 線で同定することは困難であったことが考えられる．また，ガス窒化処理により表面に侵入した固溶窒素の影響によって，炭素原子の鋼表面への拡散と雰囲気による脱炭現象が認められており [3]，S45C 鋼と Fe-1.0%C 鋼については，窒化処理中の脱炭現象により，鋼表面におけるセメンタイトの析出量が減少したものと推察される．

次に、823 K-  $K_N2.4 - 72$  ks の条件に対して計算結果ではいずれの鋼種も $\epsilon$ 単相であるが、実験結果では $\gamma'$ 相と $\epsilon$ 相の二相が得られた理由であるが、X線回折結果の $\gamma'$ 相(200)と $\epsilon$ 相 ( $10\bar{1}1$ ) の回折ピーク強度比からいずれの鋼種も $\epsilon$ 相の方が5倍以上強く、 $\epsilon$ 相が多く表面側に存在するものと推察される。一方、Fig.2.6 の光学顕微鏡組織観察結果から温度や  $K_N$  値が高くなるほどポーラス構造の割合が多くなる傾向がみられた。ポーラスの生成機構については、Hosmani ら[22]が鉄や鉄合金に対する報告をしており、化合物層中の窒素原子が粒界などで再結合することによって  $N_2$  分子が発生し、その結果として形成されることを説明している。したがって、ポーラス層が他の条件よりも顕著に形成されている 823 K-  $K_N2.4 - 72$  ks の条件においては、ポーラス形成による脱窒反応により化合物層中の N が減少したことが他の条件と比べて計算結果との誤差が大きかったものと推察される。

最後に、炭素量が多い鋼種ほど計算結果と実験結果が一致しないという結果についてであるが、この理由として、Table 2.3 の 3 鋼種の測定結果からいずれの鋼種も X 線測定結果はいずれの窒化条件でも同じであり、かつ S10C 鋼では計算結果と実験結果が比較的良好に一致していることから、S10C 鋼よりも炭素量が多い S45C 鋼、Fe-1.0%C 鋼の 2 鋼種については脱炭により表面側は低炭素鋼である S10C 鋼の炭素量に近い値になったと推察される。Table 2.4 に Table 2.3 において $\gamma'$ 単相となった各窒化条件、鋼種に対して窒化層断面の表面から  $1\ \mu\text{m}$  位置における炭素濃度の測定を FESEM-WDX により行った結果を示す。また、このとき検量線に用いた標準試料を Table 2.5 に示す。S45C 鋼と Fe-1.0%C 鋼では母材より炭素濃度は低下しており、脱炭していることが

Table 2.4 Carbon concentration at  $1\ \mu\text{m}$  in depth for gas-nitrided specimens.

Nitriding condition			Carbon concentration (mass%)		
Temperature [K]	Time [ks]	$K_N$ [ $\text{atm}^{-1/2}$ ]	S10C	S45C	Fe-1.0%C
723	144	0.9	0.16	0.27	0.26
773	72	0.5	0.28	0.31	0.42
823	72	0.3	0.28	0.31	0.42
Unnitrided Core			0.1	0.52	1.03

Table 2.5 Standard samples for the quantitative analysis of carbon concentration.

Steels	Carbon concentration [mass%]	Remarks
Pure Iron	0 (<0.01)	
JSS411-2	0.196	Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials[23]
JSS413-2	0.39	Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials[23]
JSS414-2	0.61	Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials[23]
JSS415-2	0.75	Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials[23]
JIS-SUJ2	1.01	

確認される. 一方, S10C 鋼においては, 母材よりも炭素量が増加している. Table 2.4 の母材炭素量を除く測定値は, 検量線の標準試料において化合物層と同じ鉄窒化物を用いていないことや表面側が多孔質であることによるコンタミネーションの影響により, 実際の炭素濃度よりも増加していることが考えられる. いずれにしても, S45C 鋼と Fe-1.0%C 鋼では表面炭素濃度が減少しており, 窒化处理中の脱炭による影響が S45C 鋼と Fe-1.0%C 鋼で表面相構造が一致しない原因と考えられる. この窒化处理中の脱炭現象は, 化合物層中では拡散層中よりも活量が小さくなるため炭素が表面側へ拡散し, かつ雰囲気中の脱炭作用によって表面から炭素が抜けたものと考えられている[3].

以上のことから, 最も高温・高  $K_N$  であった 823 K-  $K_N2.4 - 72$  ks のポーラス構造が顕著に生成する条件を除いては, 低合金鋼において形成される表面相構造は鋼材炭素量に依存せず低炭素鋼 S10C 鋼の結果と皆同じ結果になることが明らかとなり, この原因として窒化处理中の表面脱炭現象によるものと推察された. これまで窒化处理による脱炭現象は報告されているものの, Lehrer 図との相関関係は不明であった. 本研究の結果から, 低合金鋼の Lehrer 図を CALPHAD 法により計算する際には, 窒化处理中の脱炭量を考慮することで妥当な Lehrer 図を得られることが示された.

## 2.5 まとめ

Fe-M(= 0.1, 0.45, 1.0 mass%C, 2 mass%Si, 2 mass%Mn, 2 mass%Ni, 3 mass%Cr, 1 mass%Al) 二元合金を対象に熱力学計算により Lehrer 図を作成し、 $\gamma'$ 相と $\epsilon$ 相の相安定性に及ぼす合金元素の影響を評価した。そして、3 種類の低合金鋼、S10C (0.1 mass%C), S45C (0.45 mass%C), 1.0%C 鋼を用い、723 K, 773 K, 823 K の各温度と、純鉄の Lehrer 図上において $\alpha$ 相、 $\gamma'$ 相、 $\epsilon$ 相の相境界前後の  $K_N$  値を与える条件のもとガス窒化处理を行い、微小角入射 X 線回折法による表面相構造解析から Lehrer 図の計算結果と母材炭素量の相関関係を明らかにした。本研究で得られた結論を以下に示す。

(1) CALPHAD 法による Lehrer 図の計算結果から、炭素の添加は $\epsilon$ 相を低温・低  $K_N$  側へ安定化させる。その結果、炭素量の増加に伴い $\gamma'$ 相の存在領域は低温・低  $K_N$  側へ縮小または消滅する。また、Si, Mn, Ni, Cr, Al それぞれの添加が $\gamma'$ 相と $\epsilon$ 相の相安定性に及ぼす影響は、C の影響に比べると非常に小さい。

(2) 母材炭素量の異なる低合金鋼に対するガス窒化处理結果から、一部のポラス構造が顕著にみられる高温・高  $K_N$  条件を除いて、得られる表面相構造は鋼材炭素量に依存せず、低炭素鋼 S10C の結果とすべて一致する。これはガス窒化处理中の表面脱炭現象によるものと推察される。

## 参考文献

- [1] 平岡泰,牟田口誉晃,星野新一,渡邊陽一: 日本パーカライジング技報, 25 (2013) pp.56-63.
- [2] 平岡泰,渡邊陽一,梅澤修: 熱処理, 54 (2014) pp.313-318.
- [3] ディーター・リートケほか: 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, (2011).
- [4] S. Pietzsch and S. Bohmer: J. of Heat Treatment and Materials, 51 (1996) p.364.
- [5] H.-J. Spies and K. Hock: J. of Heat Treatment and Materials, 51 (1996) p.233.
- [6] E.J. Mittemeijer and J.T. Slycke: Surface Engineering, 12 (1996) p.152.
- [7] E. Lehrer: Zeitschrift fur Elektrochemie, 36 (1930) p.383.
- [8] 宮本吾郎: 第2回熱処理技術セミナーテキスト, 日本熱処理技術協会, (2008) p.1-1.
- [9] M.Yang, B.Yao, Y.H.Sohn, R.D.Sisson Jr.: International Heat Treatment and Surface Engineering, 5 (2011) p.122.
- [10] H. Du: J. of Phase Equilibria, 14 (1993) p.682.
- [11] S.-L.Chen, S.Daniel, F.Zhang, Y.A.Chang, X.-Y.Yan, F.-Y.Xie, R.Schmid-Fetzer and W.A.Oates: CALPHAD, 26 (2002) p.175.
- [12] CompuThermLLC: website, <http://www.compu-therm.com/>
- [13] 阿部太一: 材料設計工学(計算熱力学編), 内田老鶴圃, (2011) p.1.
- [14] 西澤泰二: 講座・現代の金属学・材料編 第2巻 ミクロ組織の熱力学第2版, 日本金属学会, (2006) p.68.
- [15] A.T. Dinslate: CALPHAD, 15, (1991) p.317.
- [16] United Process Controls LLC: website, [http://www.group-upc.com/MF/Eng\\_MF/Heat/hydrogen\\_sensor.htm](http://www.group-upc.com/MF/Eng_MF/Heat/hydrogen_sensor.htm)
- [17] 株式会社リガク: X線回折ハンドブック第6版, (2010) p.107.
- [18] 高山透, 松本義朗: 分析科学, 38 (1989) p.500.
- [19] カリティ: X線回折要論第7版, アグネ, (1988) p.266.
- [20] J.Kunze: Nitrogen and Carbon in Iron and Steel-Thermodynamics Physical Research (Berlin: Akademie Verlag), 16 (1990).
- [21] J.Kunze: HTM, 51 (1996) p.348.
- [22] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl and E.J. Mittemeijer: HTM ,Z. Werkst. Wamebeh.

Fertigung, 63 3(2008) p.139.

[23] The Japan Iron and Steel Federation; website,  
<http://www.jisf.or.jp/business/standard/jss/>, (cited 2015-8-31).



## 第3章 ガス窒化処理した低合金鋼の拡散層硬さ分布 [1]

### 3.1. 緒言

1.3 項で述べたように、ガス窒化処理された鋼の表面には、化合物層と呼ばれる $\gamma'$ 相 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) や $\epsilon$ 相 ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) を主体とする鉄窒化物層と、その下地に母相に固溶した窒素拡散層（以下は拡散層）が形成する[2]。また、ガス窒化処理に適用する JIS-SCM435 鋼や JIS-SACM645 鋼のような Cr 含有低合金鋼の多くは、拡散層中に合金窒化物が析出し、拡散層をさらに硬化させる[3]。化合物層は耐摩耗性や耐食性、また拡散層は耐疲労特性の向上に寄与することから、化合物層の厚さや相構造、また拡散層の硬さ分布といったそれぞれの層を代表とする窒化特性の制御は、機械部品の機能を高めるために重要である。しかし、部品毎に窒化特性を最適化するためには多くの試作を伴うため、事前にこれらの特性値を予測可能であることが試作低減に欠かせない。

低合金鋼の窒化特性予測技術について、化合物層相構造を予測する多元系の Lehrer 図計算手法や実用鋼への適用手法は Hiraoka ら[4]により、化合物層厚さ予測モデルは Yang ら[5]により報告されている。しかし、拡散層硬さ分布予測は、合金窒化物の析出粒子サイズや体積から拡散層の硬さを求めるモデル[6-8]の報告があるものの、実際にガス窒化処理した低合金鋼の硬さ分布を求めるには至っていない。一方、合金窒化物の析出は考慮せず、固溶窒素の拡散のみで全体の窒素濃度分布を近似し、窒素濃度と硬さとが線形関係となる実験式を用いて硬さ分布を求めるモデルが提案されている[9-10]。しかし、合金窒化物の析出を考慮しないことから適用される鋼種が限定されることや、窒素濃度と硬さとの関係に対する合金成分や窒化温度の影響が不明であり、硬さ分布予測のモデル化や検証が十分でない。合金窒化物の析出を考慮した窒素濃度分布予測モデルはこれまで多く報告されており[11-14]、合金鋼の窒素濃度と硬さの関係が明らかとなれば拡散層の硬さ分布を求めることが可能となる。

そこで、本研究では Cr 含有低合金鋼の拡散層における硬さと窒素濃度の関係におよぼす窒化処理温度と鋼種の影響について明らかにすることを目的とする。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1 供試材とガス窒化処理条件

供試材に用いた3種類のCr含有低合金鋼の化学成分をTable 3.1に示す. JIS-SCM435鋼と DIN-31CrMoV9 鋼は, 窒化物形成元素のCrをそれぞれ約1%と2%含有している. JIS-SACM645 鋼は, 1.4%Cr と 1%Al の2種類の窒化物形成元素を含有している. これら鋼の鍛造材からφ20×6 mmの試験片を作成し, 調質処理を行った. すなわち, SCM435 鋼は 1133 K 焼入れ, 873 K×3.6 ks 焼戻し, 31CrMoV9 鋼は 1143 K 焼入れ, 923 K×3.6 ks 焼戻し, SACM645 鋼は 1173 K 焼入れ, 953 K×3.6 ks 焼戻しである. 調質後, 脱炭層を研削加工し, アセトン中で超音波洗浄を行った後, ガス窒化処理を行った. ガス窒化処理は, ピット型ガス窒化炉(処理重量:80 kg/グロス)を用いてTable 3.2に示す温度と時間, 窒化ポテンシャルで実施した. 窒化温度は, 一般的な 773 K~853 K [2]の範囲で, 773 K, 813 K, 853 K の3水準を窒化温度の影響を評価する実験条件として選択した. また, 窒化時間については, 拡散層が軟化しない実用的な窒化時間を考慮し, 773 K では 144 ks, 813 K では 72 ks, 853 K では 18 ks までの範囲で, かつ, 化合物層厚さや拡散層硬さ分布の形状変化の推移をみるために4水準の時間条件を選定した. さらに, 窒化ポテンシャルは, 硬さ分布の測定誤差を少なくするため, 化合物層が生成し易く, 短時間でも可能な限り深い拡散層が得られる窒化ポテンシャル  $K_N (=P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2} : P_i$ は炉内ガス成分*i*の分圧[atm]. 炉内は大気圧と仮定.) とした. すなわち 773 K では  $K_N=4.5$ , 813 K では  $K_N=3.0$ , 853 K では  $K_N=1.2$  である. 設定された窒化時間経過した後, ピット炉内で 723 K までは上記の  $K_N$  値を保持したまま冷却し, その後は  $N_2$  ガス雰囲気へ変えて室温まで冷却した.

Table 3.1 The chemical compositions of test steels (mass%).

Steels	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al
SCM435	0.36	0.21	0.79	0.14	0.07	1.14	0.15	-	-
SACM645	0.44	0.29	0.28	0.18	0.12	1.43	0.15	-	0.97
31CrMoV9	0.32	0.25	0.61	0.23	0.09	2.28	0.19	0.1	-

Table 3.2 The gas-nitriding conditions in the present study.

Temperature (K)	Time (ks)	Nitriding Potential $K_N$ ( $\text{atm}^{-1/2}$ )
853	3.6, 7.2, 12.6, 18	1.2
813	7.2, 18, 36, 72	3.0
773	18, 36, 72, 144	4.5

### 3.2.2 窒化層断面の解析

ガス窒化処理後、 $\phi 20 \times 6$  mmの試験片平面部から垂直方向に窒化層断面が観察面となるように切断し、機械研磨の後、光学顕微鏡組織観察による化合物層厚さを測定、ビッカース硬さ試験による拡散層の硬さ分布を測定、さらに一部の処理条件についてFE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope) -WDS (wavelength-dispersive spectrometer)による窒素濃度測定を加速電圧15 kVにおいて行い、窒素濃度と硬さの関係を明らかにした。窒素濃度の定量分析はTable 3.3 に示す標準試料を用いた検量線法により行った。

Table 3.3 Standard samples for the quantitative analysis of nitrogen concentration.

Steels	Nitrogen concentration [mass%]	Remarks
JSS367-9	0.0044	Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials[15]
S45C 2.0 mass%Si	0.226	Nitrided 20 $\mu$ m foil for 2 mass%Si added S45C steel at 813 K for 72 ks under $K_N=0.1$
JSS370-1	0.417	Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials[15]
S45C 3.0 mass%Cr	0.743	Nitrided 20 $\mu$ m foil for 3mass%Cr added S45C steel at 813 K for 72 ks under $K_N=0.1$
SACM645	1.120	Nitrided 20 $\mu$ m foil for SACM645 steel at 813 K for 72 ks under $K_N=0.1$

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 光学顕微鏡組織

Table 3.2において各窒化温度で最も窒化時間の短い水準，すなわち，773 K-18 ks- $K_N=4.5$ ，813 K-7.2 ks- $K_N=3.0$ ，853 K-3.6 ks- $K_N=1.2$ でガス窒化処理した後の各供試材断面の光学顕微鏡組織をFig. 3.1に示す．いずれの水準でも，表面には均一な厚さの化合物層が形成されており，鋼種や窒化条件によって差異はみられるが，約4  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$  厚さが確認される．したがって，化合物層形成はこれらの窒化時間中に生じている．また，化合物層は，SACM645鋼において一部粒界や粒内を優先する成長部分が認められるものの，マクロスケールでは鋼材表面とほぼ平行に形成するとみなせる．さらに，本実験条件の範囲内では，窒化時間や温度が変化してもFig. 3.1と同様に鋼材表面と平行を保ったまま鋼材心部に向かって化合物層の成長が生じ，最も化合物層が厚くても約28  $\mu\text{m}$ （853 K-3.6 ks- $K_N=1.2$ でガス窒化処理したSCM435鋼）未満であり，硬さ分布の最表面測定位置0.05 mmよりも20  $\mu\text{m}$ 以上化合物層界面と離れていることを確認した．

#### 3.3.2 硬さ分布

Table 3.2のガス窒化条件で処理した後の拡散層硬さ分布結果をFig. 3.2に示す．SACM645鋼の短時間側の結果を除き，いずれの鋼種も0.05 mm位置で代表する拡散層表面の硬さ（以下，0.05 mm硬さと呼ぶ．）は，窒化時間に依らずほぼ一定値である．また，窒化時間の増大とともに硬化深さが増加し，鋼材の深さ方向への硬さプロファイルも変化する．これら拡散層硬化量の絶対値や硬さ分布形状は，合金成分や温度の影響が大きい．例えば，773 Kでガス窒化処理したときの鋼種間における硬化量の絶対値の違いをFig. 3.2 (a)(d)(g)の0.05 mm硬さで代表してみると，SACM645鋼が最も硬化量が大きく（約1050 HV），次に31CrMoV9鋼であり（約800 HV），そして最も硬化量が小さいのがSCM435鋼（約680 HV）である．一方，拡散層深さは，硬化量の大きい鋼種ほど小さくなる傾向にある（深さ約0.3～0.5 mm）．

窒化温度の影響については，SACM645鋼を例にFig. 3.2 (d)-(f)を比較すると，窒化温度が高いほど全体的な硬さ分布の硬化量が小さい．さらに，硬さ分布形状については，SCM435鋼では下に凸の分布形状を示すのに対し，SACM645鋼や31CrMoV鋼では窒化時間の増加に伴い，下に凸の形状から上に凸の形状へ変化している．このような合金

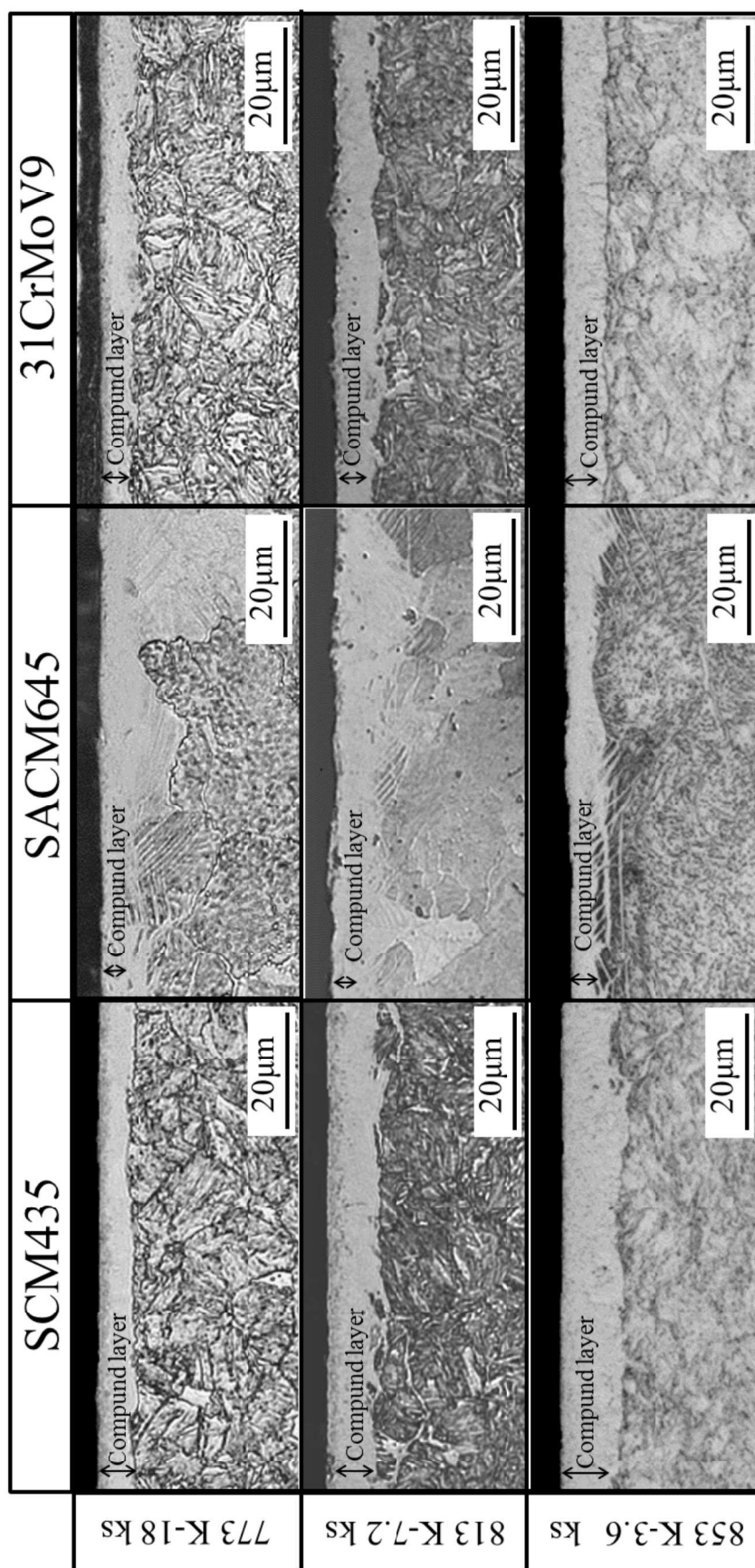


Fig.3.1 Microstructures near the surface of gas-nitrided steels in the cross section.

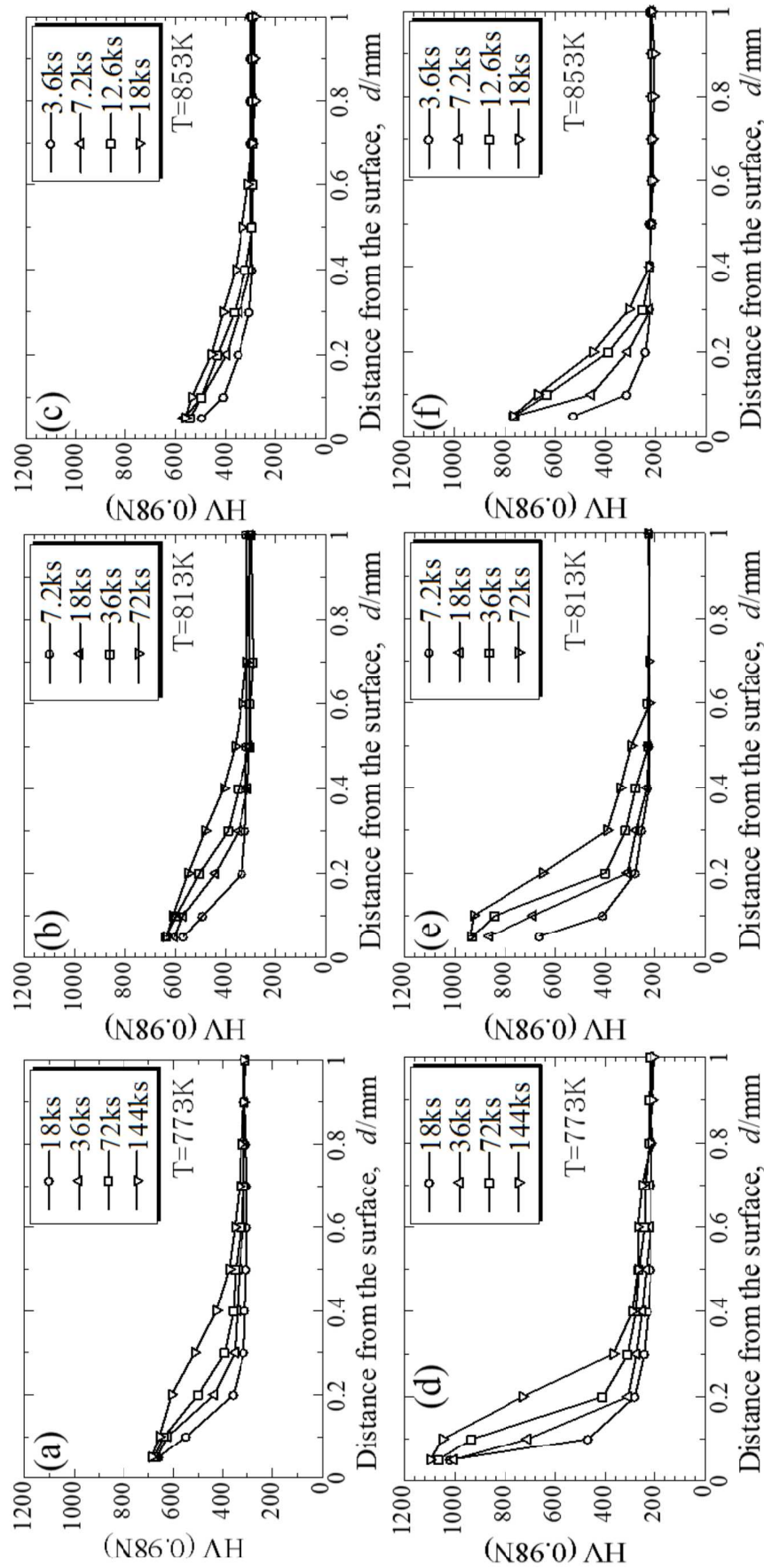


Fig. 3.2(1/2) Hardness profiles in the diffusion layer of (a)-(c) SCM435, (d)-(f) SACM645 and (g)-(i) 31CrMoV9 nitrided at 773 K, 813 K and 853 K.



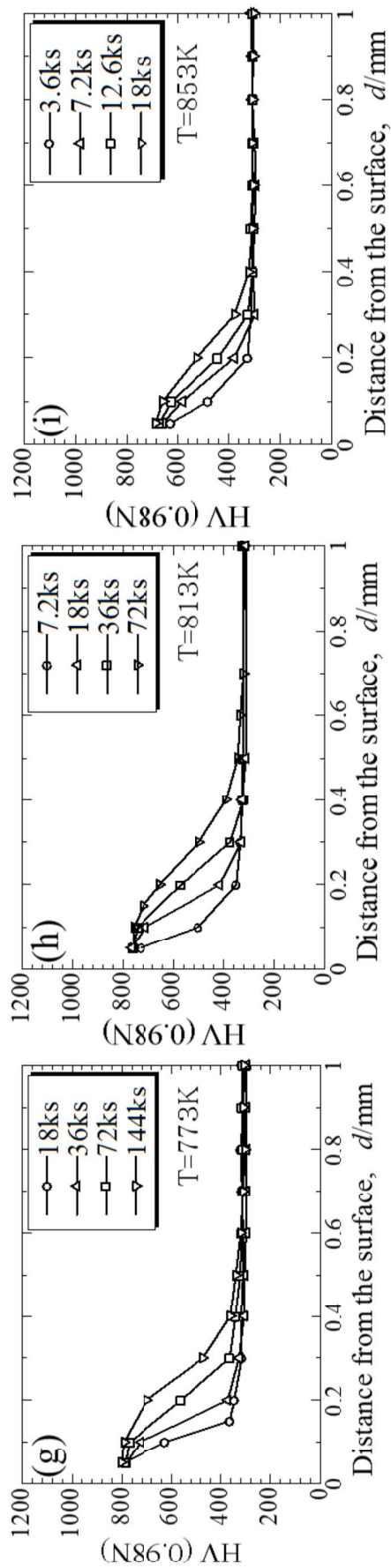


Fig. 3.2(2/2) Hardness profiles in the diffusion layer of (a)-(c) SCM435, (d)-(f) SACM645 and (g)-(i) 31CrMoV9 nitrided at 773 K, 813 K and 853 K.

成分や温度による拡散層の硬化挙動が異なる事象は、従来から多くの鋼種で確認されおり [3,16,17], 本実験結果においても従来の知見と同様の傾向が得られた.

### 3.3.3 硬さと窒素濃度の関係

拡散層における窒素濃度と硬さの増加量 $\Delta HV$ との関係について、それぞれの窒化温度で測定した結果をFig. 3.3に示す. ここで、 $\Delta HV$ は「拡散層中の硬さ」と「窒化処理後の心部硬さ」の差により定義する. 窒素濃度の測定は、硬さ測定データと対応するよう、Fig. 3.2に示す硬さ分布の測定位置と同じ測定間隔で行った. また、各鋼種と窒化温度において、硬さ分布の勾配が深さ方向に十分得られている窒化時間水準のもの一つを選定した. すなわち、各鋼種に対して、773 K-72 ks- $K_N=4.5$ , 813 K-36 ks- $K_N=3.0$ , 853 K-18 ks- $K_N=1.2$ の3水準について実施した. なお、最小二乗法を用いて原点を通る近似直線を求めたところ、いずれの鋼種・温度条件においても相関係数の絶対値 $|r|$ が $0.94 < |r| < 0.99$ の範囲にあり、窒素濃度と $\Delta HV$ の相関性は十分高いと言える.

次に、Fig. 3.3で得た直線の傾きの対数を窒化温度  $T$ の逆数に対してプロットした結果をFig. 3.4に示す. いずれの鋼種についても直線で近似でき、アレニウス型の式で表記できる. 以上の結果から、各鋼種について $K_H$ を実験式-(3.1)-(3.3)として得た.

$$K_H^{SCM435} = 1.720 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{4037}{T}\right) \dots \dots \dots (3.1)$$

$$K_H^{SACM645} = 9.277 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{3392}{T}\right) \dots \dots \dots (3.2)$$

$$K_H^{31CrMoV9} = 1.627 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{3797}{T}\right) \dots \dots \dots (3.3)$$



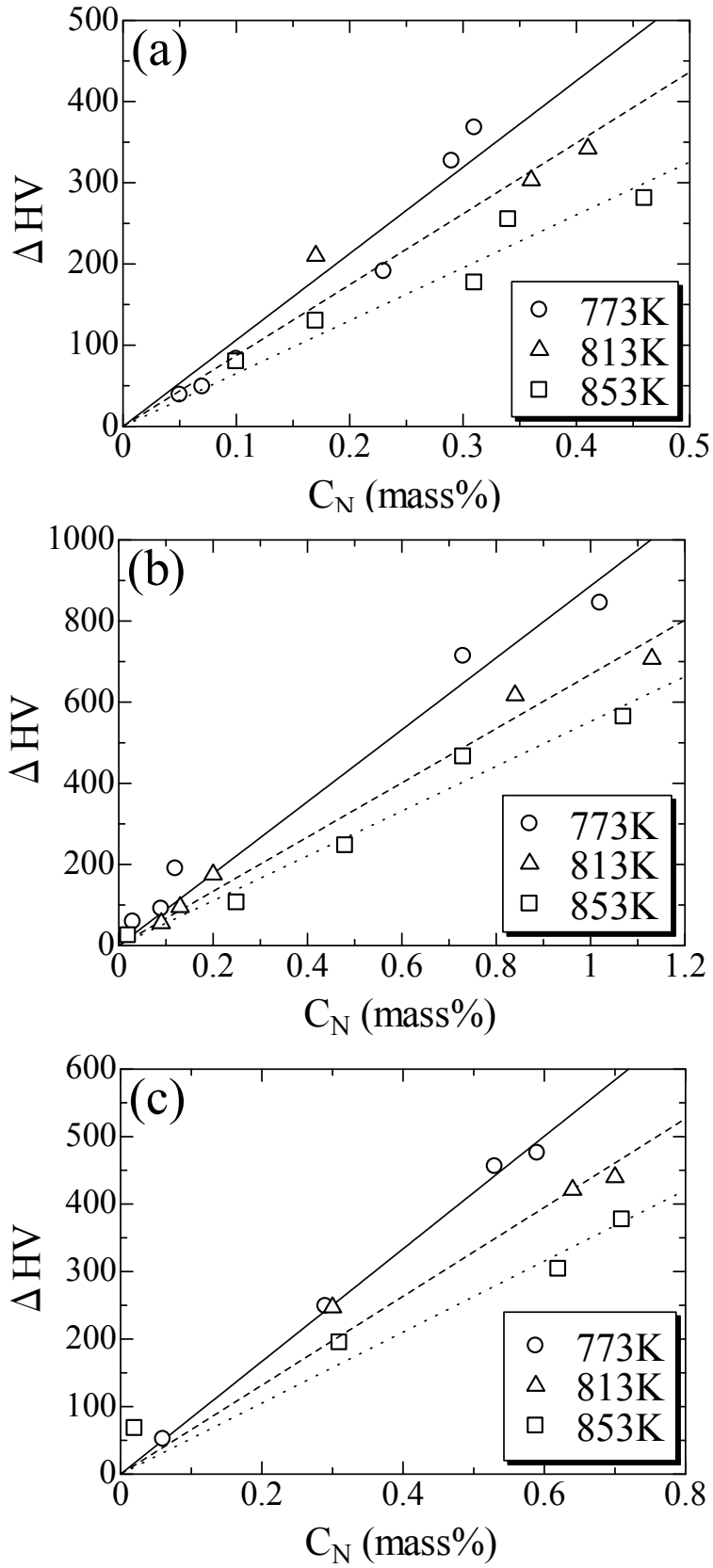


Fig. 3.3 Relationship between increase of hardness ( $\Delta HV$ ) and nitrogen concentration ( $C_N$ ) in the diffusion layer of (a) SCM435, (b) SACM645 and (c) 31CrMoV9.

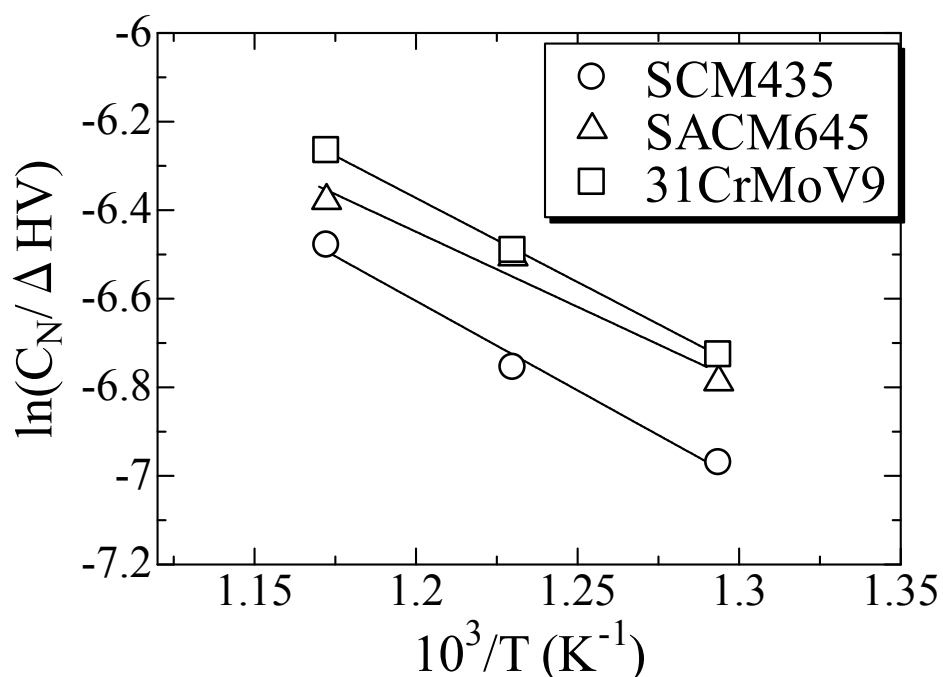


Fig. 3.4 Relationship between  $\ln(C_N/\Delta HV)$  and  $1/T$  of the steels gas-nitrided at 773 K, 813 K and 853 K.

### 3.4 考察

硬さと窒素濃度の線形性が成り立つ理由について以下に考察する。

各鋼種の窒化拡散層における窒素濃度と硬さとの線形性に関しては、その主要因が CrN など合金窒化物による析出強化と窒素による固溶強化にあると考えられる[7]。一方、本研究で用いたピット炉における冷却過程は炉冷であり、特に 623 K～473 K の冷却速度が約 0.02 K/s と小さいことから、拡散層中の固溶窒素は冷却中に炭窒化物として析出し、硬さには影響しないと考えられる[18]。したがって、供試材の拡散層硬さへの寄与は合金窒化物によるものと考えられる。拡散層中に析出が予想される CrN[18]および AlN[18]の析出形態については、以下の報告がなされている。すなわち、Tomio ら[19]は 823 K×57.6 ks でプラズマ窒化处理した Fe-0.6%C-1%Cr 三元合金の拡散層中に長さ 20 nm の数原子厚さを持つ板状 CrN の存在を TEM により観察している。また、Yokoi ら[20]は S40C を基本組成に 1%Cr, 3%Cr または 6%Cr を添加した鋼に 823 K×18 ks のガス軟窒化处理を行い、各鋼の拡散層中に長さ 10 nm, 厚さ 1 nm の板状 CrN の存在を TEM 観察により確認している。Ishikawa ら[3]

は、Cr と Al を複合添加した SACM645 鋼において、893 K×72 ks のガス窒化処理を行った拡散層の TEM 観察と EDS 分析より、fcc 構造の(Al,Cr)N 複合窒化物が析出していることを示唆している。(Al,Cr)N 複合窒化物の存在は、窒化温度がよりも低い 823 K でプラズマ窒化した Fe-1%Cr-1%Al 三元合金の拡散層においても確認されている[21]。以上より、供試材に用いた SCM435 鋼、31CrMoV9 鋼では CrN が、SACM645 鋼では(Al,Cr)N 複合窒化物が拡散層中に存在し、硬化の主要因を与えられられる。

一方、合金窒化物による硬さ上昇は、合金窒化物での転位のバイパス機構を伴う分散強化であることが示唆されており[6,7]、実際に 823 K×57.6 ks でプラズマ窒化した Fe-1%Cr 二元合金の結果からも確認されている[21]。そこで、以下では拡散層における窒素濃度と硬さの線形性を説明するため、バイパス機構を伴う分散強化を仮定した計算により検証を行う。なお、SCM435 鋼よりも Cr 添加量が多く CrN が支配的に析出すると予想される 31CrMoV9 鋼について、813 K×36 ks ガス窒化処理した結果を例にして述べる。

まず、合金窒化物の析出による降伏せん断応力の増加量 $\Delta\tau_y$ は、Ashby-Orowan の式 [22] を用いる。

$$\Delta\tau_y = 0.84 \left( \frac{1.2Gb}{2\pi L} \right) \ln \left( \frac{d}{2b} \right) \dots \dots \dots (3.4)$$

ここで、G はマトリクスの剛性率で  $G=83100 \text{ MPa}$ 、また  $b (=0.25 \text{ nm})$  はバーガースベクトルである。L は析出物の間隔であり、析出物の体積率を f、半径 r、厚み t、すべり面と板面の角度を  $\theta$  とすると、式(3.5)で表される[7]。

$$L = (2f \sin \theta / \pi t)^{-1/2} \dots \dots \dots (3.5)$$

CrN は母相[100]面上に析出し[19]、母相のすべり面は[110]面であるので $\theta=45^\circ$ である。さらに、すべり面上における粒子断面の平均直径 d は、 $0.785 \times (2r)$  とした[7]。

次に、式(3.4)～(3.5)を用いて、拡散層における窒素濃度の測定値から硬化量の計算を行う。CrN の体積率は、Fig. 3.3 に示す 813 K×36 ks の窒素濃度の測定値から、前項の計算手法による固溶窒素量の計算結果を差し引いた窒素量がすべて化学量論組成の CrN を形成したものとした。なお、Cr 炭化物から Cr が母相へ再固溶する前にその場で CrN へ遷移し、硬化に寄与しない Cr の存在も報告され[19,23]、硬化に寄与する CrN の体積減少が懸念される。Tomio ら[19] は、823 K でプラズマ窒化した Fe-1%Cr 材と Fe-1%Cr-0.6%C 材において、 $\Delta HV$  (=拡散層硬さ－窒化後の心部硬さ) は Fe-1%Cr-0.6%C 材よりも Fe-1%Cr 材の方が大きいことを示し、こ

の原因は窒化処理前および処理中の加熱によりCrのセメンタイトへの固溶が生じて母相中Cr量が減少するためと報告している．しかし，母材組織や心部硬さの違いなど不明確な点が多い．さらに，ガス窒化処理では表面脱炭の影響を受けて拡散層中の炭素量が減少する[4]ため，母相に固溶しているCr量はプラズマ窒化処理した場合よりも多いと考えられる．本供試材においても，拡散層中の炭素濃度は未窒化部よりも減少している（Fig. 3.5）ことから，CrN体積減少への影響は無視できるものとして近似した．また，実測値の硬さは，降伏応力 $\Delta\sigma_y$ の1/3であるとし，式(4)から得られた $\Delta\tau_y$ は， $\Delta\sigma_y=2\Delta\tau_y$ の関係式を用いて変換した．Fig. 3.6に従来の報告[19,20]を参考に $r$ と $t$ を仮定したいくつかの場合について硬さと窒素濃度との関係を計算した結果を示す．粒子サイズの影響についても考慮し，拡散層の深さ方向や窒化時間に対して，硬さと窒素濃度の線形性が担保されるかの検証も行った．Fig. 3.6における $r=10$  nm， $t=1$  nmの場合の計算結果（Fig. 3.6中□）は，Yokoiら[20]の823 K×18 ksでガス軟窒化窒化処理した3%Cr添加鋼の拡散層TEM観察結果を参考にしたものであり，窒素濃度と $\Delta\sigma_y$ には線形の関係が認められ，実測値（Fig. 3.6中○）の傾きに近い．Yokoiら[20]は，CrNの粒子サイズについて明視野像の観察結果のみから言及しており，精密な測定データではない．そ

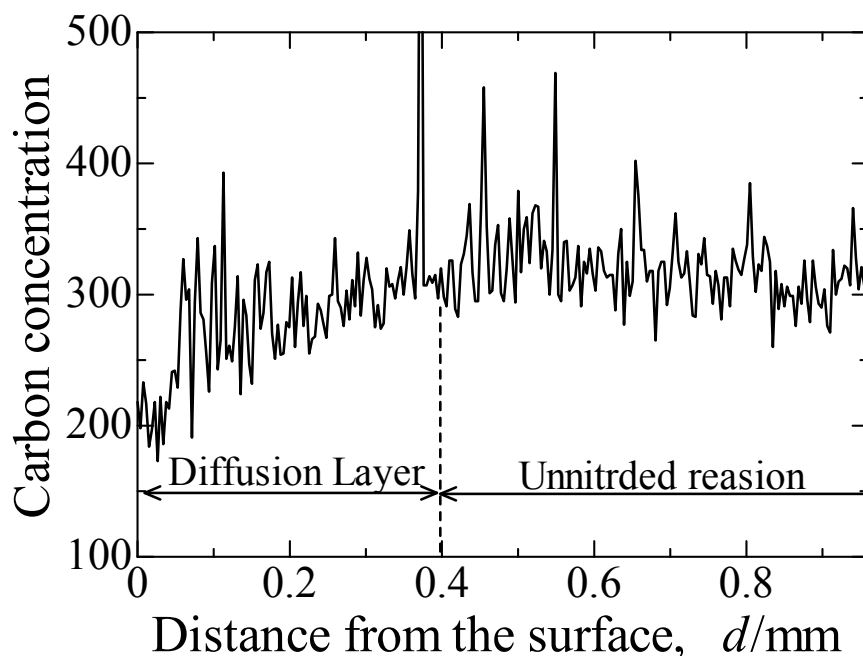


Fig.3.5 Carbon concentration profile for 31CrMoV9 steel gas-nitrided at 823 K for 36 ks under  $K_N=3.0 \text{ atm}^{-1/2}$ .

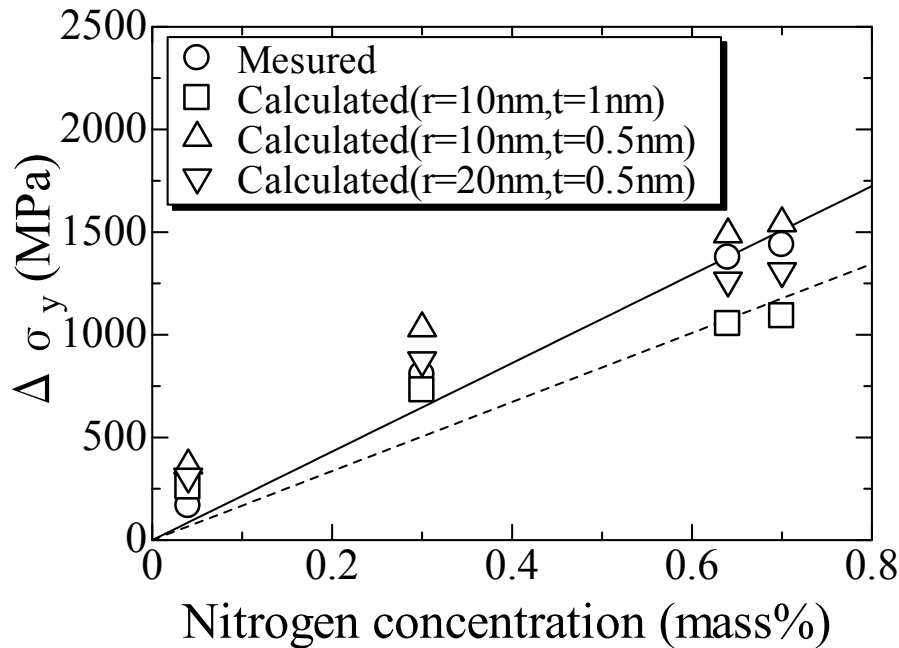


Fig.3.6 Relationship between the increase of yield stress ( $\Delta\sigma_y$ ) and the nitrogen concentration in the diffusion layer of the 31CrMoV9 nitrided at 813 K for 36 ks. Deviation from solid and dashed lines is of correlation coefficients with 0.98 and 0.94, respectively.

ここで、測定誤差の大きいと考えられる厚さ $t$ を変えると、約 $t=0.5$ で実測値とよく一致する結果が得られる (Fig. 3.6中 $\triangle$ )。ガス窒化処理したCr含有低合金鋼の拡散層中のCrN粒子は、従来報告の中で大きいものは20 nm程度の長さである[19]。そこで、仮に平均粒子径を $r=20$  nmとした場合についても図中に $\nabla$ で示した。平均粒子径20 nmでも線形性が保たれている。つまり、粒子サイズが一定であれば $\Delta\sigma_y$ は体積率 $f^{1/2}$ に比例するため、固溶窒素の寄与を除いた計算結果であっても、 $\Delta\sigma_y$ は間接的に窒素濃度 $^{1/2}$ とも比例関係を示す。Fig. 3.6に示す計算結果では、いずれも直線との相関係数の絶対値は0.94以上であり、窒素濃度と $\Delta\sigma_y$ の関係とみても線形関係が成り立つ。なお、窒素濃度が高くなるほど相関係数は小さくなり、窒素濃度と $\Delta\sigma_y$ の線形関係からの誤差は大きくなるが、本供試材拡散層中におけるCrNやAlNの総体積率は最大でも5%前後であり、平均粒子サイズが長さ10 nm~20 nm、厚さ0.5 nmを仮定した場合、窒素濃度と $\Delta\sigma_y$ の線形関係で近似できる析出量範囲となっている。

以上より、本供試材拡散層中においてはCrNやAlNの体積率が最大で5%前後と小さいため、窒化層内における粒子サイズが同一であったとしても見かけ上窒素濃度と $\Delta HV$ の間

に線形関係が成立する。また、 $\Delta HV$  と窒素濃度の線形性を保つ粒子径の幅も存在することが明らかとなった。さらに、Fig. 3.3(c)に示す 31CrMoV9 鋼の 813 K×36 ks の結果に加え、7.2 ks, 18 ks, 72 ks でガス窒化した場合についても $\Delta HV$  と窒素濃度  $C_N$  との関係を確認し、いずれの水準の傾き ( $\Delta HV/C_N$ ) とも Fig. 3.3 (c)の結果と誤差約 5%未満であり、 $\Delta HV$  と  $C_N$  の線形性が 813 K×7.2~72 ks の範囲で成立することを確認した。したがって、813 K で 7.2 ks ~72 ks までガス窒化した 31CrMoV9 鋼では、拡散層内に存在する CrN の粒子径が約 10 nm ~20 nm の範囲で存在しているものと考えられる。他の供試材や窒化温度における粒子サイズとの関係は不明であるが、 $\Delta HV$  と窒素濃度との線形性が成立するには、拡散層中の CrN および AlN の体積率が数%以下であること、またそれらの平均粒子径が 20 nm 以下であることが近似を満たす条件に挙げられる。

## 5 結言

ガス窒化处理した Cr 含有低合金鋼の拡散層硬さと窒素濃度の関係に及ぼす窒化处理温度と鋼種の影響を明らかにするため、773 K, 813 K および 853 K の各温度でガス窒化处理した SCM435 鋼, SACM645 鋼および 31CrMoV9 鋼の拡散層硬さ分布および拡散層中の窒素濃度を評価し、硬さと窒素濃度との関係を明らかにした。以下に結論を示す。

(1) 各鋼種・各温度において、拡散層中の硬さ増加量 $\Delta HV$  (=拡散層中の硬さ－窒化处理後の心部硬さ) と窒素濃度には線形の関係が認められた。そして、鋼種毎の比例定数 $K_H$ は、温度の関数として以下に得られた。

$$K_H^{SCM435} = 1.720 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{4037}{T}\right)$$

$$K_H^{SACM645} = 9.277 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{3392}{T}\right)$$

$$K_H^{31CrMoV9} = 1.627 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{3797}{T}\right)$$

(2) 813 K で 7.2 ks から 72 ks までの異なる窒化時間でガス窒化した 31CrMoV9 鋼の窒素濃度と $\Delta HV$  との線形関係は、CrN による転位のバイパス機構を伴う分散強化理論を用い、その平均粒子サイズが長さ 10 nm~20 nm, 厚さ 0.5 nm を仮定することによって実測値をよく説明できた。 $\Delta HV$  と窒素濃度との線形性が窒化時間や拡散層の深さ方向に対し

て成立するには、拡散層中の CrN および AlN の体積率が数%以下であること、またそれらの平均粒子径が 20 nm 以下であることが近似を満たす条件である。

## 参考文献

- [1] 平岡泰, 渡邊陽一, 梅澤修: 日本金属学会誌投稿中(2016).
- [2] E.J. Mittemeijer: Steel Heat treating Fundamentals and Processes, (ASM Handbook, 4A, 2013) p.620.
- [3] 石川信行, 白神哲夫, 佐藤馨, 石黒守幸, 梶澤均, 桑原美博: 鉄と鋼, 82 (1996) pp.66-71.
- [4] 平岡泰, 渡邊陽一: 熱処理, 55 (2015) pp.7-11.
- [5] M. Yang and R.D. Sisson Jr.: J. Mater. Eng. Perform. (2013) pp.1892-1898.
- [6] N. Sylä, S. Klinaku and F. Aliaj: Res. J. Appl. Sci. 5 (2010) pp.444-450.
- [7] K. Kusumi, T. Senuma, M. Sugiyama, M. Suehiro and M. Nozaki ; NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT 91 (2005) pp.78-85.
- [8] Y. Tomio, G. Miyamoto and T. Furuhashi: CAMP-ISIJ 21 (2008) pp.367-368.
- [9] 井上幸一郎, 松村康志: 電気製鋼, 75 (2004) pp.11-18.
- [10] 天野礼光, 榊原隆之, 脇田将見: ばね論文集, 49 (2004) pp.15-19.
- [11] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer: Metal. Mater. Trans. A 35A (2004) pp.3387-3398.
- [12] J.-D. Kamminga, G.C.A.M. Janssen: Surf. Coat Technol. 200 (2006) pp.5896-5901.
- [13] K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Suzuki: Acta Mater. 53 (2005) pp.2563-2579.
- [14] Y. Sun, T. Bell: Mater. Sci. Eng. A224 (1997) pp.33-47.
- [15] The Japan Iron and Steel Federation; website, <http://www.jisf.or.jp/business/standard/jss/>, (cited 2015-8-31).
- [16] 三輪能久, 柴田伸成, 岡崎健, 相原賢治, 神原進: 日本金属学会報, 31 (1992) pp.339-341.
- [17] 磯川憲二, 渡辺敏幸: 日本金属学会会報, 18 (1979) pp.214-215.

- [18] Y. Hiraoka, Y. Watanabe and O. Umezawa: European Conference on Heat Treatment and 21<sup>st</sup> IFHTSE Congress, ed. by H.-W.Zoch, R.Schneider and T.Lübben, (Munich, Germany, 2014), pp.119-126.
- [19] Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Ohishi, K. Hono, G. Miyamoto, T. Furuhashi: Metall. Mat. Trans. A 45A (2014) pp.239-249.
- [20] 横井直樹, 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼, 78 (2007) pp.315-322.
- [21] 宮本吾郎, 富尾悠素, 末次祥太郎, 古原忠: 熱処理, 51 (2011) pp.128-133.
- [22] T. Gladman: The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, (The institute of materials, London, 1997) pp.47-56.
- [23] S. Mridha and D.H. Jack: Metal Sci. 16 (1982) pp.398-404.



## 第4章 ガス窒化処理した低合金鋼の硬さ分布予測モデル [1]

### 4.1. 緒言

1.4 項で述べたように、拡散層の硬さ分布を予測する実用的手法は確立されていない。すなわち、窒化拡散層中においても合金窒化物の析出は核生成と成長を伴うことから、核生成-成長型の計算モデルが従来から報告されているが[2-4]、Fe-Cr 二元合金のモデル化までしか検討されておらず、ガス窒化処理した低合金鋼の硬さ分布を予測へ適用することはできない。また、これらのモデルでは個々の析出粒子を時間毎、深さ方向毎に解析しており、部品形状の解析が必要とされる実用では長い計算時間を要することが問題となる。一方、拡散層窒素濃度分布計算のみを目的とした合金窒化物の析出モデルも提案されており、Sun[5]や Schercherl ら[6]の溶解度積を用いたモデル、Kammiga ら[7]の窒化物形成元素(Me)が窒素を一時的に Fe-Me-N 配列としてトラップするモデル、Murakami ら[8]の Me と N の  $n$  次反応で析出量を仮定したモデルなどが代表的である。いずれも拡散層窒素濃度分布の形成が合金窒化物の核生成や成長とは別の過程で律速されることを仮定したモデルであり、鋼種や窒化条件に対する適用範囲の限定や計算精度が懸念される。また、こうした窒素濃度分布の予測モデルの計算結果から硬さ分布を求めることもできない。そこで第3章においては、窒素濃度分布予測モデルの計算結果から硬さ分布を求めるために、ガス窒化した Cr 含有低合金鋼における拡散層中の硬さと窒素濃度の間の関係式を鋼種毎、窒化温度毎に実験結果から導出した。本章では、個々の析出粒子の成長を考慮しなくても拡散層中における合金窒化物の析出量を予測できる核生成-成長型の窒素濃度分布予測モデル構築し、第3章の結果と組み合わせることによって拡散層硬さ分布の計算手法確立を目的する。また、過去に報告された窒素濃度分布予測モデルとの比較も行い、本計算手法の窒素濃度分布予測精度について評価する。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 固溶窒素濃度分布

$\alpha$ -Fe 中における窒素の拡散は、以下の Fick の第 2 法則を差分法により解く。

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \dots \dots \dots (4.1)$$

ここで、 $C_N$ は窒素濃度、 $t$ は時間、 $x$ は表面から距離、 $D_N$ は $\alpha$ -Fe中における窒素の拡散係数[9]であり、窒素濃度依存性はないものとする[5]。さらに、表面の境界条件として、式(4.2)を用いる[10]。

$$J_N = \beta(C_{eq} - C_s) \dots \dots \dots (4.2)$$

ここで、 $\beta$ は反応速度定数であり、式(4.3)で示される[11]。

$$\beta = 1 \times 10^{-4} p_{H_2}^{3/2} \exp\left(-\frac{5535}{T}\right) \text{ [m/s]} \dots \dots \dots (4.3)$$

ここで、 $T$ は温度[K]である。また、 $C_{eq}$ は雰囲気と平衡する鋼表面の窒素濃度、 $C_s$ は鋼表面の窒素濃度である。 $C_{eq}$ は熱力学ソフトウェア Pandat[12]と熱力学データベース PanFe8[13]を用いて各鋼種のLehrer図を計算し[14]、後述する窒化条件（温度と $K_N$ ）と対応する窒素濃度を求めた（Table 4.1）。ただし、 $C_s$ が固溶限 $C_{N0}$ に達した後は、化合物層が鋼表面に形成したものとし、表面の境界条件は常に $C_{N0}$ 一定となることを仮定した。固溶限 $C_{N0}$ は、Fe-N二元系における $\gamma'$ 相と $\alpha$ 相における $\alpha$ 相側の平衡濃度を与える式(4.4)[15]を用い、いずれの鋼種についても近似した。

$$C_{N0} = 12.3 \exp\left(-\frac{4176}{T}\right) \text{ [mass\%]} \dots \dots \dots (4.4)$$

なお、 $t=0$ における初期母相中窒素濃度はゼロ( $C_N=0$ )とした。また、化合物層の厚さは一般的に拡散層厚さの1/10未満であるため、化合物層と拡散層界面の移動は無いものとして拡散層表面は常に $x=0$ と近似した。

Table 4.1 Nitrogen concentration in the steel's surface calculated by CALPHAD method for the nitriding conditions in the target of calculations (Table 4.3).

Temperature T (K)	Nitriding Potential $K_N$ (atm <sup>-1/2</sup> )	$C_{eq}$ (mass%)		
		SCM435	SACM645	31CrMoV9
853	1.2	8.05	8.52	8.44
813	3.0	8.87	9.31	9.26
773	4.5	9.10	9.54	9.50

#### 4.2.2 合金窒化物析出量の予測

個々の析出粒子の成長を考慮しなくても拡散層中における合金窒化物の析出量予測可能な核生成-成長型のモデルについて、以下のように検討した。

前項における鋼表面から侵入したN原子は、窒化物形成元素と合金窒化物を形成しながら鋼材内部へと拡散する。このとき、位置  $x$ ，時刻  $t$  毎に析出する合金窒化物相生成の進行率  $X(x, t)$  を式(4.5)により求める[16]。

$$X(x, t) = 1 - \exp(-V_{ex}/V_{eq}) \cdot \dots \cdot (4.5)$$

ここで、 $V_{ex}$  は析出相の拡張体積、 $V_{eq}$  は析出が完了したときの析出相の総体積（＝平衡状態での析出相の総量）である。 $V_{ex}$  は、以下の仮定に基づいて計算する。

(1) 平衡熱力学計算結果より SCM435 鋼と 31CrMoV9 鋼は CrN，SACM645 鋼は AlN と CrN の 2 種類の合金窒化物が析出すると仮定する。

(2) CrN および AlN の核生成は定率核生成（頻度  $I$  (m<sup>3</sup>・s<sup>-1</sup>)）とする。

(3) 鋼中における CrN および AlN の析出は、 $\alpha$ 母相と Buker-Nutting の方位関係を持って板状析出することが知られている[17]。そこで、析出物の形態は円盤状（厚さ $\delta$ ）とし、円周方向へのみ成長すると仮定する。また、その成長速度は Cr や Al の拡散が律速し、析出物半径は式(4.6)で与えられるものとする[18]。

$$r = \chi(t - \tau)^{1/2} \cdot \dots \cdot (4.6)$$

ここで、 $\tau$  は潜伏時間、 $\chi$  は 2 次元の放物線成長速度定数であり、過飽和固溶度が小さい場合の Zener の近似式(4.7) [18]を用いる。

$$\chi \approx (2D)^{1/2} \frac{(\bar{C} - C^{\alpha\beta})^{1/2}}{(C^{\beta\alpha} - \bar{C})^{1/2}} \cdot \dots \cdot (4.7)$$

DはCrまたはAlの拡散係数,  $\bar{c}$  は母相  $\alpha$  相中におけるCrおよびAlの平均固溶濃度,  $c^{\alpha\beta}$  は  $\beta$  相 (CrN または AlN) と  $\alpha$  相界面における  $\alpha$  相側の Cr または Al 濃度,  $c^{\beta\alpha}$  は  $\beta$  相と  $\alpha$  相界面における  $\beta$  相側の Cr または Al 濃度である. また, 差分法により  $\Delta x$  で分割された各領域間で母相中に固溶している Cr および Al は他の格子点へ拡散しないものとし, 位置  $x$  における Cr および Al 固溶量が減少しても, その格子点での平均濃度として独立に扱うものとする.

(4) Cr および Al は  $\beta$  相の形成以外は母相に固溶の状態とする.

(5)  $\beta$  相と  $\alpha$  相界面では  $\Delta t$  毎に局所平衡が成り立つと仮定する.

(6) 本モデルでは個々の粒子の成長を考慮しないため, 析出相界面における局所平衡値が曲率の影響を受けないものとし,  $c^{\alpha\beta}$  は式(4.8) [2], 式(4.9) [19]の溶解度積に従い, 時刻  $t$  における固溶室素から計算されるCrまたはAl濃度で与える.

$$\log[\text{Cr}\%][\text{N}\%] = 0.39 - \frac{2686}{T} \dots \dots \dots (4.8)$$

$$\log[\text{Al}\%][\text{N}\%] = 1.69 - \frac{8296}{T} \dots \dots \dots (4.9)$$

ただし, これまで Cr 含有低合金鋼などにおける計算モデルでは CrN の溶解度積を定まった値で用いていない[5,6,20]ことから, 式(4.10)を定義し,  $K_{\text{CrN}}$  を実験値より求めるパラメータとして扱う.

$$K_{\text{CrN}} = [\text{Cr}\%][\text{N}\%] \dots \dots \dots (4.10)$$

以上, (1) ~ (6) の仮定に基づき,  $\beta$  相の拡張体積を計算した結果を式(4.11)として示す.

$$V_{\text{ex}} = \pi \delta V_0 \text{ID} \frac{\bar{C} - C^{\alpha\beta}}{C^{\beta\alpha} - \bar{C}} t^2 \dots \dots \dots (4.11)$$

一方,  $V_{\text{eq}}$  は式(4.12)で表される.

$$V_{\text{eq}} = V_0 f_\theta \dots \dots \dots (4.12)$$

ここで,  $V_0$  は材料全体の体積,  $f_\theta$  は平衡状態における全生成相中における  $\beta$  相の割合である. よって, 式(4.5)に式(4.11)および式(4.12)を代入すると,  $\beta$  相析出における  $X(x,t)$  は式(4.13)で与えられる.

$$X(x, t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_p}{f_\theta} \frac{\bar{C} - C^{\alpha\beta}}{C^{\beta\alpha} - \bar{C}} t^2\right) \cdot \dots \cdot (4.13)$$

なお、 $K_p (= \pi \delta ID)$  は、Cr または Al の拡散係数や核生成頻度などを含んでいるが、一定温度であれば定数となることから、各温度の実験値より求めるパラメータとして扱う。よって、式(4.13)に基づく計算より、個々の析出粒子の成長を考慮せずに、時刻  $t$ 、位置  $x$  における CrN および AlN の析出量を求める。

### 4.2.3 硬さ予測

固溶窒素と合金窒化物の形成に寄与した窒素の合計値  $C_N[\text{mass\%}]$  と、拡散層における硬さ増加量  $\Delta HV$  (= 拡散層の硬さ - 心部硬さ) とを関係式(4.14)で記述する。

$$C_N = K_H \cdot \Delta HV \cdot \dots \cdot (4.14)$$

ここで、 $K_H$  は比例定数であり、第 3 章の実験結果より示された式(3.1)～(3.3)より与える。

### 4.2.4 窒化拡散層における硬さ分布予測

4.2.1～4.2.3 項の計算モデルを用いて、窒化条件から Cr 含有低合金鋼の硬さ分布を求める手順を Fig. 4.1 に示す。入力値は、鋼種 (Cr および Al の添加量) と窒化条件 (温度  $T$ 、時間  $t_n$ 、 $K_N$ ) であり、まず、Procedure (1)において表面の境界条件を元に固溶窒素の拡散計算を行う。すなわち、 $\Delta t$  毎に表面化合物層の形成の有無で拡散層表面の境界条件を設定し、その境界値を元に拡散層内の窒素濃度分布の計算を式(4.1)により行う。表面の境界条件は、化合物層が形成されていない場合は雰囲気から鋼材表面へ流入する式(4.2)を、形成されている場合は化合物層と拡散層界面における局所平衡値である式(4.4)を用いる。

次に、Procedure (2)では、Procedure (1)の計算で得られた各格子点における固溶窒素量を元に、合金窒化物析出量の計算を行う。例えば CrN が析出する場合、式(4.10)の溶解度積以上 ( $[Me][N] > K_{MeN}$ ;  $Me = Cr$ ) であれば、析出量の計算を始める。最初に、溶解度積以上を対象とした CrN の析出量 ( $= V_{eq}$ ) と、既に析出した分の CrN ( $= V_p$ ) を用いて  $V_p / V_{eq} = A$  とし、式(4.13)の左辺を  $X(x, t) = A$  としたときの  $t_i$  を求める。このとき得られる  $t_i$  は  $\Delta t$  毎に析出計算を行うために設定される仮想時間であり、 $\Delta t$  毎に析出量を計算するための開始時刻として与えられる。したがって、この得られた仮想時刻  $t_i$  を用いれば、実時間  $t + \Delta t$  における析出量の進行率  $X(x, t)$  を、式(4.13)より計算することが可能であり、この仮想時間  $t_i + \Delta t$  を式

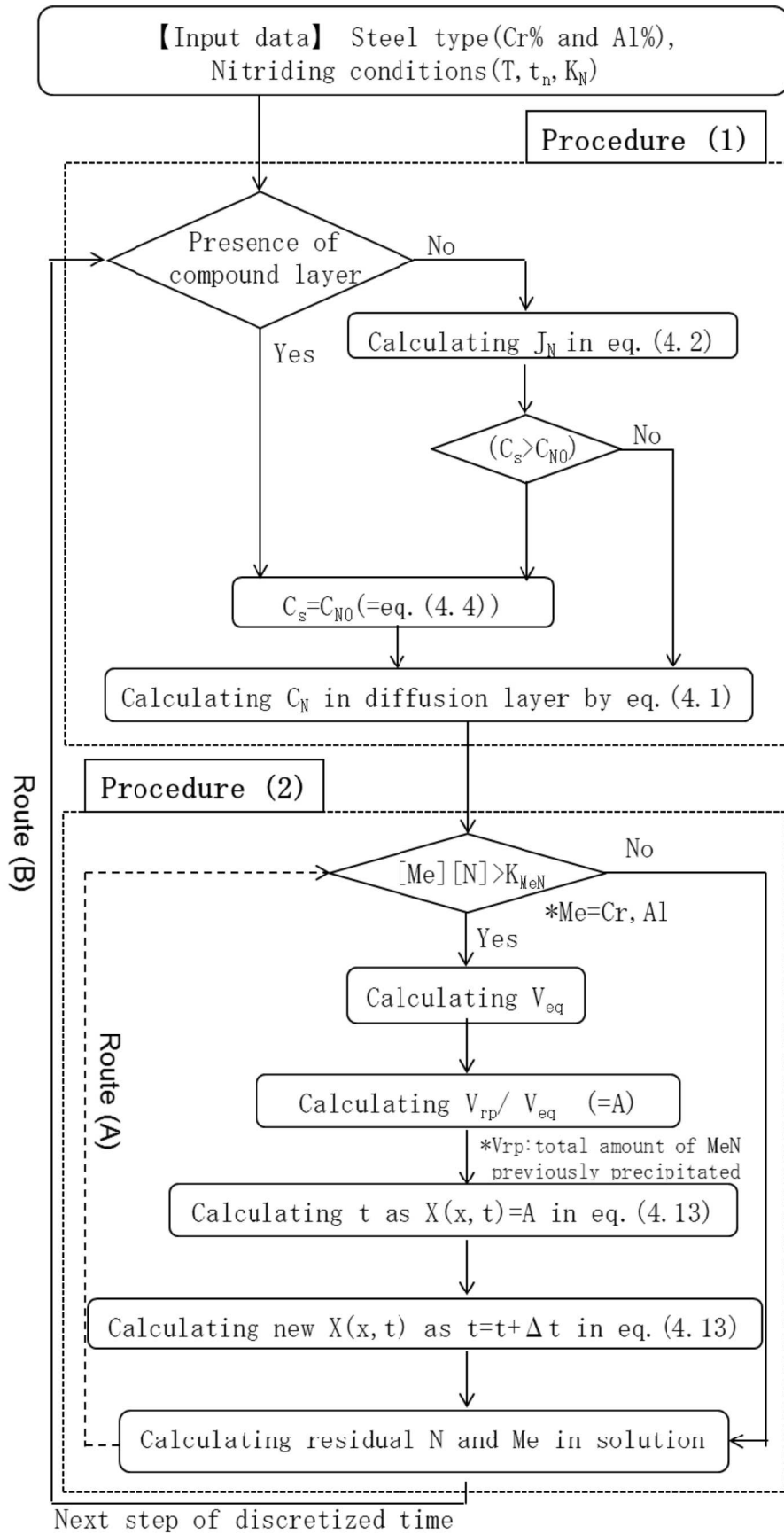


Fig. 4.1 Flow chart showing the calculation of nitrogen concentration-depth profile in diffusion layer of specimen

(4.13)に代入して得られた  $X(x,t)$ が、その格子点と時間において析出した CrN の総量を表す。Procedure (2)における計算手順は、式(4.13)における  $f_\theta$ ,  $\bar{C}$ ,  $C^{\alpha\beta}$ ,  $C^{\beta\alpha}$  と、 $V_{eq}$ が各格子点における固溶窒素量の増加に伴い  $\Delta t$  毎に変化することから、式(4.13)を  $\Delta t$  毎に計算して更新する。

最後に、CrN を形成した Cr と N 量を固溶 Cr と N 量から差し引いて、CrN に含まれるものと母相に存在するそれぞれの量値を更新する。SACM645 鋼の場合、AlN と CrN の2種類の合金窒化物が析出するため、平衡熱力学計算結果から CrN よりも安定な AlN の析出が先に生じることを仮定し、引き続いて Route (A) から  $Me=Cr$  として、CrN 析出量の計算を行った。合金窒化物の析出を計算した後、次の時間ステップの計算へ移行し (Route (B)) , 窒化時間に該当する時間ステップ数まで上記の計算が繰り返される。最終的に、得られた CrN および AlN を形成している N 量と固溶 N 量の和を全体の窒素濃度として求め、式(4.14)から硬さへ変換し、拡散層全体の硬さ分布を求める。

### 4.3 実験結果

硬さ分布の計算を行うには、式(4.10)と式(4.13)における  $K_{CrN}$  と  $K_P$  を決定しなければならない。窒素濃度分布から直接にこれらパラメータの値を決定することで高い精度を得られるが、窒化前熱処理条件の変更や鋼材成分の変更などに応じて  $K_{CrN}$  および  $K_P$  の値を再検討できることが実用上必要である。そこで、一般的に取得可能な硬さ分布の測定値を用いてこれらのパラメータを決定し、その計算精度について検証を行った。すなわち、硬さ分布の計算結果に対する  $K_{CrN}$  と  $K_P$  の影響について評価し、次に、その結果を踏まえて実測値によく一致する  $K_{CrN}$  と  $K_P$  の値を決定し、実測値との比較を行った。実測値は第3章で用いた Table 3.1 に示す調質された Cr 含有量の異なる低合金鋼である JIS-SCM435 鋼 (1.2%Cr), DIN-31CrMoV9 鋼 (2.3%Cr), また Cr と Al が複合添加された窒化鋼 JIS-SACM645 鋼について、Table 3.2 に示す温度と時間を変えた系統的なガス窒化処理実験の結果 (Fig.3.2) を用いた。

813 K-36 ks -  $K_N=3.0$  でガス窒化処理した 31CrMoV9 鋼の硬さ分布に及ぼす  $K_P$  の影響を Fig. 4.2 に示す。計算結果は、3種類の  $K_P$  ( $s^{-2}$ ) :  $K_{P1} = 1.0 \times 10^{-5} = K_{P2} \times 10^{-1} = K_{P3} \times 10^{-10}$  により、 $K_P$  値を増加したときの硬さ分布形状の変化である。いずれの計算も溶解度積  $K_{CrN}$  の値は式(4.8)の値 ( $T=813$  K) を用いた ( $K_{CrN1} = 1.219 \times 10^{-3}$ )。  $K_P=K_{P1}$  とした場合、下に凸

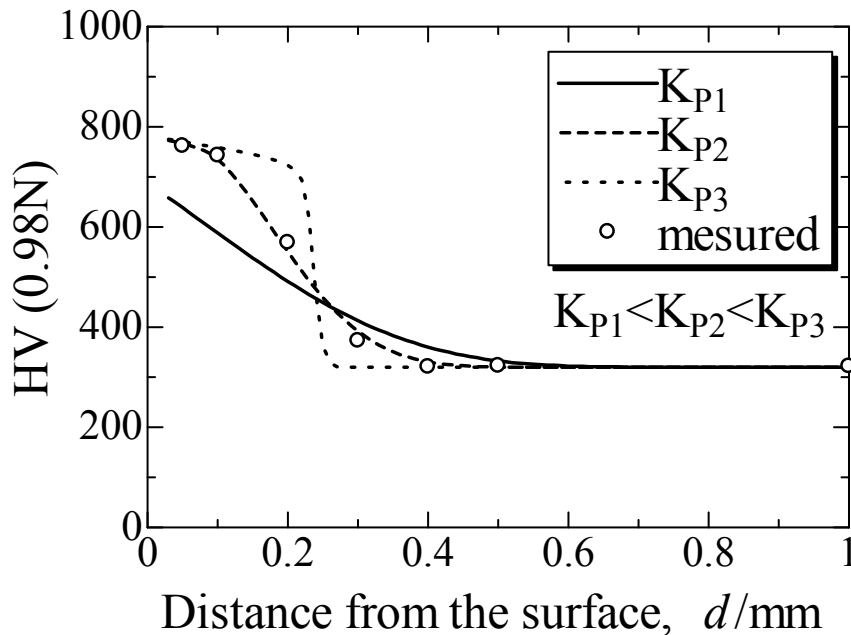


Fig. 4.2 Influence of the  $K_P$  in equation (4.13) on the estimated hardness profile in the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K for 36 ks. Open plots indicate experimental data in Fig.3.2(h).

の曲線で、かつ実測値よりも全体的に低い硬さ分布を与える。これは、CrNの析出速度が小さいこと、また、固溶窒素が実測値と比べ、心部まで多く拡散するためである。一方、 $K_{P2}$ および $K_{P3}$ と $K_P$ を増加させた場合、 $K_{P1}$ よりもCrNの析出速度が大きくなることから、固溶窒素の心部への拡散量が減少して硬化深さが浅くなると共に、表面側の硬化量が増加して分布の形状は上に凸となる。

次に、実測値とよく一致する $K_{P2}$ を用いた場合の窒化時間に対する計算結果をFig. 4.3に示す。813 K-36 ks -  $K_N=3.0$ における実測値(Fig.3.2(h))の計算結果に対し、全窒化深さはよく一致するものの、それ以外のプロファイルの形状については、精度よく予測できていない。したがって、 $K_P$ のみの考慮では実測値を精度良く予測することはできない。そこで、 $K_{CrN}$ の影響について、 $K_P=K_{P3}$ とし、 $K_{CrN}$ を $K_{CrN1}$ と $K_{CrN2}$  ( $=10 \times K_{CrN1}$ ) の2水準で、異なる4水準の窒化時間に対する計算結果をFig. 4.4に示す。 $K_{CrN}$ を大きくすると硬さ分布の勾配が明らかに小さくなる。つまり、 $K_{CrN}$ はCrN析出量に影響し、Fig. 4.4に示すように硬さ分布の勾配を変化させるものの、窒化時間に対する分布形状への依存性は析出速度に関係する $K_P$ と比べると極めて小さい。さらに、この2つのパラメータの複合効果について、



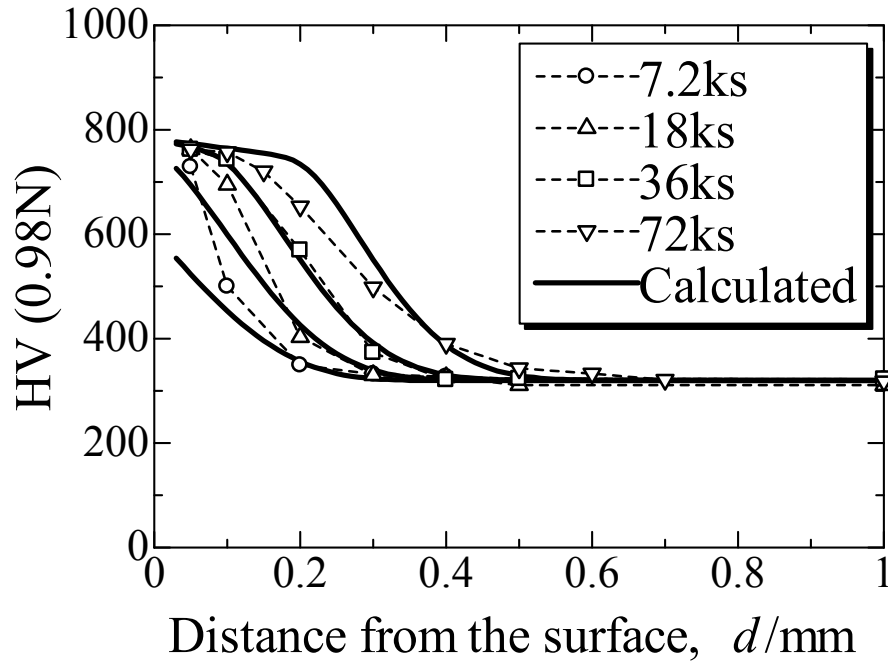


Fig.4.3 Estimated hardness profiles of the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K applying  $K_{P2}$  and  $K_{CrN1}$ . Open plots indicate experimental data in Fig.3.2(h).

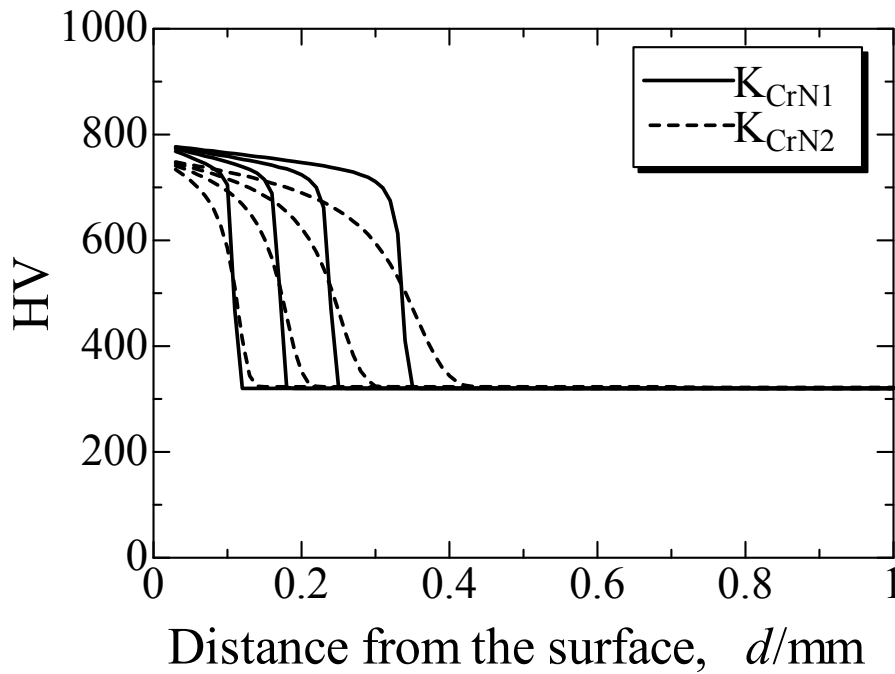


Fig. 4.4 Effect of the parameter  $K_{CrN}$  on the estimated hardness profiles of the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K.

Fig. 4.5に計算結果を示す。Fig. 5は、 $K_{CrN2}$  ( $=K_{CrN1} \times 10$ ) と  $K_{P4}$  ( $=K_{P2} \times 10$ ) を用いた場合の計算結果であり、 $K_{CrN1}$  と  $K_{P2}$  を用いて計算された Fig. 4.3と比較し、より実測値に近い計算結果が得られる。これは、Fig. 4.3の結果と比べ、 $K_{CrN}$ を増加することでCrN析出量を制限し、 $K_P$ の増加によって析出速度が増大することから、窒化時間が短い7.2 ksでも表面硬さの増大が得られた。また、長時間側の72 ksにおいては、硬さ分布の勾配が小さくなることからFig. 4.3の結果よりも実測値に近い計算結果が得られたと考えられる。

以上から、硬さ分布形状に及ぼす  $K_P$  と  $K_{CrN}$  の影響はそれぞれ異なることが明らかであるが、硬さ分布からそれぞれのパラメータを独立に決定できないため、窒化時間の異なる複数の硬さ分布から  $K_P$  と  $K_{CrN}$  をそれぞれ求めた。そして、すべての実験結果に対する  $K_P$  と  $K_{CrN}$  との組み合わせを検討した。SCM435 鋼と 31CrMoV9 鋼では、求める  $K_{P(CrN)}$  と  $K_{CrN}$  の組み合わせを、窒化時間の異なる4つの硬さ分布の実測値に対して、計算値との差分の2乗和が最も小さくなる組み合わせで与えた。SACM645 鋼については、Cr含有量の近いSCM435 鋼の  $K_{P(CrN)}$  と  $K_{CrN}$  の値を用いてAlN析出の  $K_{P(AlN)}$ のみ求めた。得られた  $K_{CrN}$  と  $K_P$  との組み合わせを Table 4.4 に、計算結果を Fig. 4.6 に示す。いずれの場合も実測値とよく一致する結果が得られた。したがって、本研究の計算モデルは、Cr含有低合金鋼の拡散層硬さ分布予測に適用可能であることを検証した。なお、計算結果から得られた  $K_{CrN}$  の値はいずれの鋼種も温度が低下するほど増加する傾向を示しており、一般的な合金の平衡状態図から示される理解とは異なる。この原因については次節で言及する。

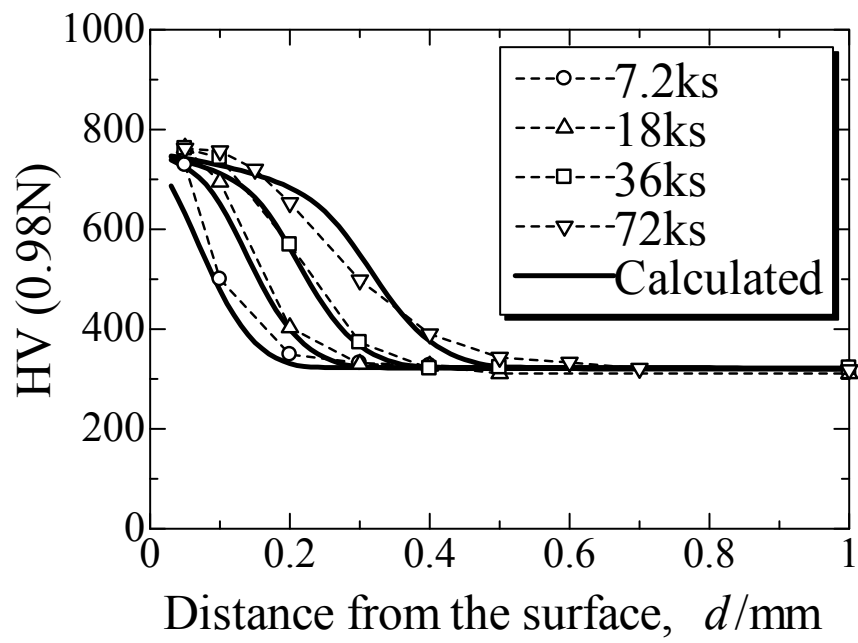


Fig. 4.5 Multiple effect of the parameters  $K_{CrN}$  and  $K_P$  on the estimated hardness profiles of the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K.

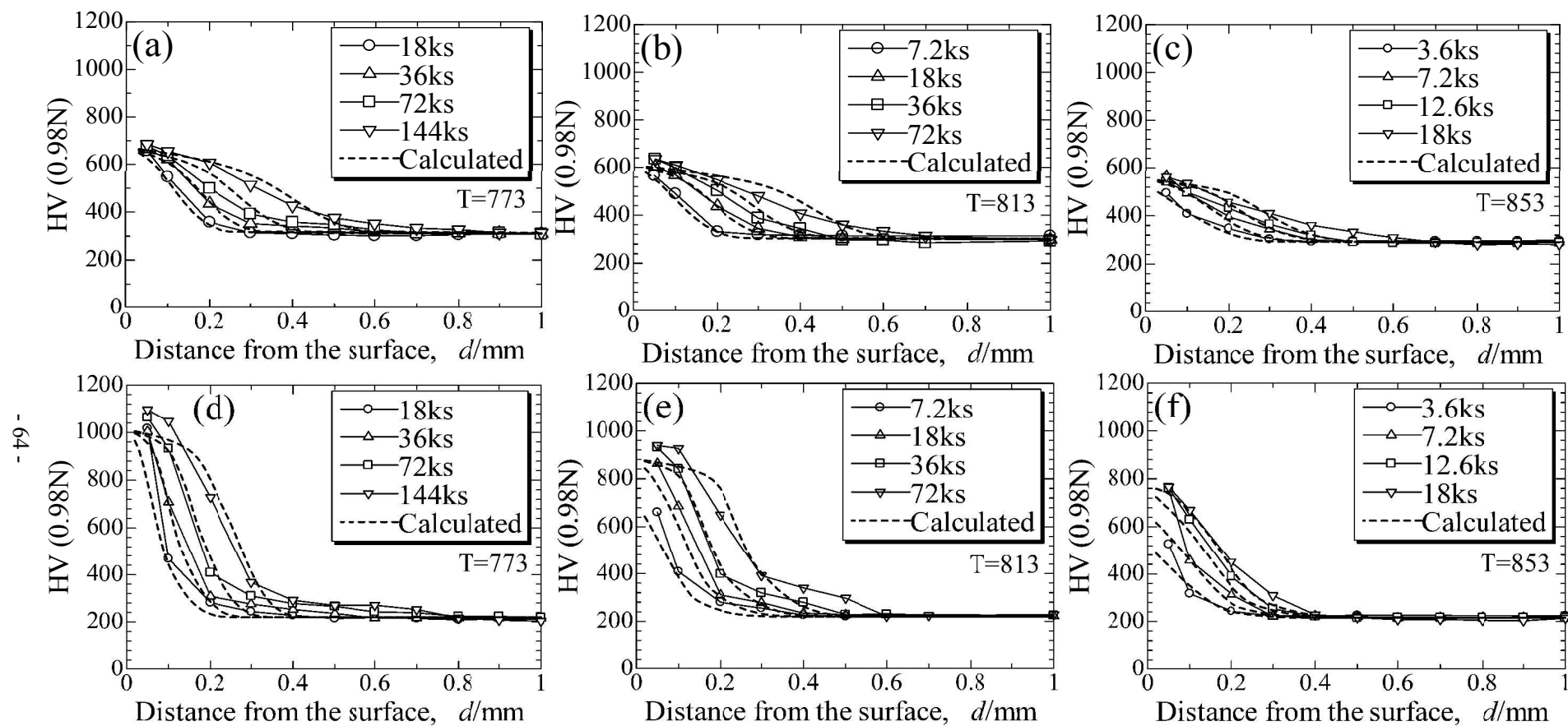


Fig.4.6(1/2) Estimated hardness profiles in the diffusion layer of (a)-(c) SCM435, (d)-(f) SACM645 and (g)-(i) 31CrMoV9. Open plots indicate experimental data in Fig.3.2.

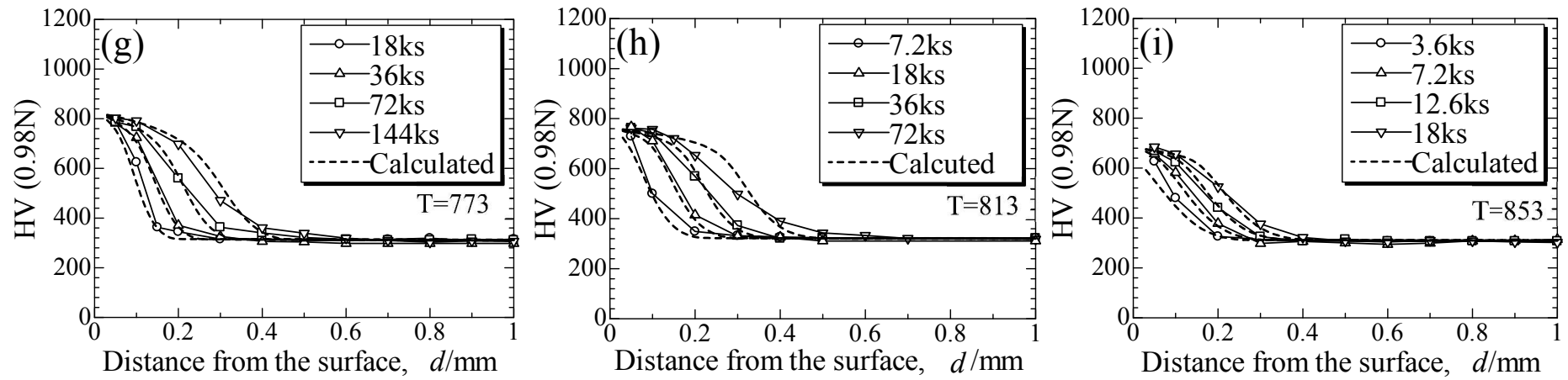


Fig.4.6(2/2) Estimated hardness profiles in the diffusion layer of (a)-(c) SCM435, (d)-(f) SACM645 and (g)-(i) 31CrMoV9

Open plots indicate experimental data in Fig.3.2.

Table 4.4 The parameters of  $K_P$  and  $K_{CrN}$  for each nitriding condition.

Nitriding temperature T (K)	SCM435		SACM645			31CrMoV9	
	$K_P(CrN)$	$K_{CrN}$	$K_P(CrN)$	$K_P(AlN)$	$K_{CrN}$	$K_P(CrN)$	$K_{CrN}$
853	7.0.E-05	5.2.E-03	7.0.E-05	2.0.E-07	5.2.E-03	1.3.E-04	7.0.E-03
813	7.0.E-05	7.3.E-03	7.0.E-05	2.0.E-07	7.3.E-03	1.7.E-04	8.5.E-03
773	5.0.E-05	9.0.E-03	5.0.E-05	4.0.E-07	9.0.E-03	2.9.E-04	1.5.E-02

#### 4.4 考察

CrN および AlN 析出量予測モデルは、定率核生成頻度のみを考慮し、析出粒子の曲率を考慮しないなど厳密さに欠ける点もあるが、モデル中にフィッティングパラメータである  $K_{CrN}$  や  $K_P$  を導入して実測値との良い一致を得た。したがって、核生成や成長に関連してモデル化していない部分については、実験値から求めたパラメータにおいて、それら起因の誤差を吸収しているものとする。その他の考慮しなかった点として、Si や Mn など他の窒化物形成元素の存在、Fe-Cr 合金[6]やマールエージング鋼[20]の拡散層窒素濃度分布予測で報告のある過剰窒素、母材炭素量の影響が挙げられる。また、過去に報告のある窒素濃度分布予測モデルとの比較も併せ、本計算モデルの妥当性について考察する。

##### 4.4.1 SiやMnなど窒化物形成元素の影響

Table 4.5 は、供試材に添加された窒化物元素の全添加量がすべて別々の合金窒化物を形成したと仮定した場合、形成した分の窒素濃度を計算した結果である。いずれの供試材においても Mo や V で形成する合金窒化物の窒素量は少ない。Cr 含有量の最も少ない SCM435 鋼においても、それらの窒素量は CrN として形成する量の 1/30 未満と推定され、考慮せずに近似可能である。一方、Si と Mn により形成する合金窒化物の窒素量は、SCM435 鋼においてその量を合計すると CrN として形成する分とほぼ同等であり、Si や Mn 窒化物の形成は硬さ分布形状に影響を及ぼすと考えられる。Tomio ら[17]は、823 K で 3.6ks から 57.6 ks まで時間水準を変えてプラズマ窒化した Fe-0.6%C-1%M (=Si, Mn) 鋼において、0.05 mm 位置の窒素濃度が Si や Mn の平衡窒化物の最大析出量と母相の窒素固溶限を足し合わせた全体の窒素濃度の約 1/2 程度の値であることを示した。本研究に用いた供試材中の Si および Mn 量を考慮すると、CrN および AlN の析出量に対して、SCM435 鋼では約 4 割、SACM645

Table 4.5 Estimated contents of nitrogen bonded as  $\text{Si}_3\text{N}_4$ [21],  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ [17],  $\text{CrN}$ [17],  $\text{Mo}_2\text{N}$ [22],  $\text{VN}$ [23] and  $\text{AlN}$ [17].

Steels	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Mn}_3\text{N}_2$	$\text{CrN}$	$\text{Mo}_2\text{N}$	$\text{VN}$	$\text{AlN}$
SCM435	0.14	0.13	0.31	0.01	-	-
SACM645	0.19	0.05	0.39	0.01	-	0.5
31CrMoV9	0.17	0.1	0.61	0.01	0.03	-

鋼では約 1 割, また 31CrMoV9 鋼では約 2 割の Si および Mn 窒化物析出が窒素濃度分布形成に寄与していると考えられる. ただし, Si および Mn 窒化物の析出が CrN や AlN の析出と競合または複合することも考えられるため, Si および Mn 窒化物の析出量への寄与を単独析出のみで見積もることはできない. つまり, 実験結果から Si および Mn 窒化物の析出量への寄与を定量化することは困難であるが, Fig. 4.6 に示す計算結果からは, Si および Mn 窒化物の寄与を考慮せずに実測値との一致を得られている. すなわち, CrN や AlN の析出が優先的に生じる結果, Si および Mn 窒化物の析出が抑制され, それらの析出量への寄与を考慮せずに近似可能であったと考えられる.

#### 4.4.2 過剰窒素モデル

従来から Fe-Me (=Cr, V など) 二元合金などにおいて, 添加された Me がすべて熱平衡組成である  $\text{MeN}_n$  を形成した分よりも多くの窒素量が拡散層に含まれることが報告されている[24]. この過剰に拡散層に吸収された窒素は, 合金窒化物の組成を  $\text{MeN}_{n+x}$  (x : 合金窒化物にトラップされる窒素) として窒素濃度を高める Immobile 型窒素と, 熱平衡状態よりも多く固溶窒素を含み, 拡散層深さに影響を及ぼす Mobile 型窒素の 2 種類のモデルが提案されている[6]. 過剰窒素が拡散層に存在するのであれば, 計算結果に影響を及ぼすことが考えられる. そこで窒素濃度を高める Immobile 型過剰窒素の効果について, Fig. 3.2 で用いた実験値と対応する表面から 0.05 mm 位置の窒素濃度測定データを用いて検証した. 0.05 mm 位置における拡散層の窒素濃度を選定した理由は, Fig. 3.2 における 0.05 mm 位置硬さの窒化時間推移に時間依存性が小さく, 合金窒化物の析出量は熱平衡状態に極めて近い値であるとの推定による. 鋼材成分中に含まれる Cr と Al がすべて CrN と AlN を形成したと仮定した場合の窒素濃度と固溶窒素量の最大値の和を合計した計算結果と 0.05 mm 位置における窒素濃度測定値との比較を Table 4.6 に示す. 計算結果と比較して過剰に窒素を含有

していると考えられるのは、SCM435 鋼における窒化温度 813 K と 853 K、SACM645 鋼の各窒化温度であり、その他は同等もしくは、それ以下の値である。過剰窒素が存在する水準についても、いずれも測定値との差は 1 割前後である。そこで、SACM645 鋼において、CrN や AlN の化学量論組成よりも 1 割分の Immobile 型過剰窒素が存在すると仮定し、窒化温度 813 K の水準で計算した結果を Fig. 4.7 に示す。Fig. 4.6 (e) より、Immobile 型過剰窒素の考慮によりさらに計算精度を高められることが確認された。一方、Mobile 型過剰窒素の効果であるが、Fig. 4.6 の計算結果が示すように、実測値の硬化深さと計算結果とはよく一致していることから、計算で仮定した固溶窒素量よりも過剰の固溶窒素の存在はない、あるいは硬さ分布測定結果との比較では精度上確認できなかったものと考えられる。ただし、Table 4.4 における  $K_{CrN}$  値は各鋼種とも窒化温度が低くなるほど増加している。これは、Mobile 型過剰窒素は CrN などの窒化物の析出によるマトリックスの格子ひずみに起因しており[6]、窒化温度が低くなるほど微細に析出する CrN や AlN による格子ひずみによって多く形成すると考えられる。したがって、Table 4.4 における  $K_{CrN}$  値の増加傾向は Mobile 型過剰窒素の影響によるものと推定され、上述のとおり拡散層の硬化深さに影響は認められないものの、合金窒化物を形成しない固溶窒素分の増加量として溶解度積の値に反映したと考えられる。

Table 4.6 Nitrogen concentration at the 0.05 mm in depth of the steels gas-nitrided and the estimated contents of nitrogen.

Steels	Nitriding temperature	773[K]	813[K]	853[K]
SCM435	measured	0.31	0.41	0.46
	calculated	0.36	0.38	0.40
SACM645	measured	1.02	1.13	1.07
	calculated	0.94	0.96	0.98
31CrMoV9	measured	0.59	0.70	0.71
	calculated	0.67	0.69	0.71



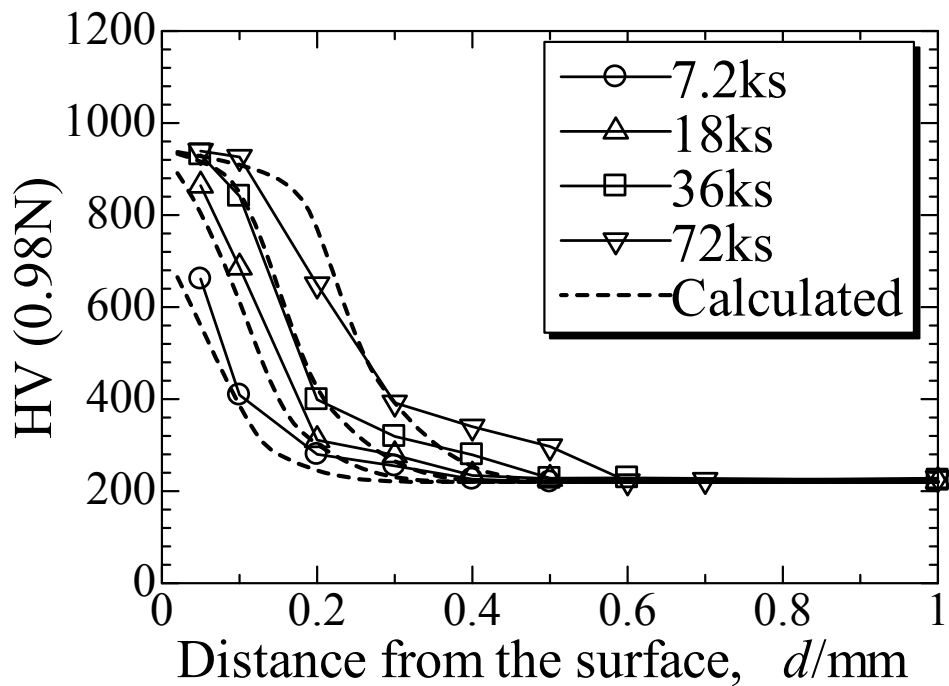


Fig. 4.7 Estimated hardness profiles considering excess nitrogen ( $\text{CrN}_{1.1}+\text{AlN}_{1.1}$ ) in the diffusion layer of the 31CrMoV9 nitrided at 813 K. Open plots indicate experimental data in Fig.3.2(h).

#### 4.4.3 母材炭素量の影響

本計算モデルでは、以下で述べる母材炭素量の影響について考慮していない。以下では、本モデルの計算精度に母材炭素がどのような影響を及ぼすか、31CrMoV9鋼を例に上述した平衡熱力学計算を利用した拡散層中の相分布、各相間へのCrやCの分配過程の結果を元に考察を加える。

Fig. 4.8 (a)は、31CrMoV9鋼をFe-0.32%C-2.3%Crで組成近似した3元合金に対し、773 Kにおける各析出相 $\text{M}_3\text{C}_2$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ , Cementite, CrNの窒素濃度(mass%)による体積変化を計算したグラフ（母相体積は非表示）である。この図は平衡反応を仮定したときの窒化拡散層中に存在する各相の体積率変化を示しており、ある表面からの位置における窒化の進行過程を、横軸の窒素濃度が高くなる方向にとってみることができる。窒化前の923 Kにおける焼戻し時には、 $\text{M}_7\text{C}_3$ 炭化物と母相( $\alpha$ -Fe)の二相が安定であるが、窒素濃度の増加に伴う炭化物の遷移過程は、 $\text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cementite}$ と複雑である。一方、CrNは窒素濃度の増加に伴い単調な増加傾向を示す。

Fig. 4.8 (b)は、Fig. 4.8 (a)の計算結果から各相に含まれるCr濃度の窒素濃度に対する変化

を示しており、CrNを形成しないCrは母相だけでなく炭化物中にも分配される。これら母相や炭化物中に含まれるCrは窒素濃度増加に伴いCrN形成に消費され、31CrMoV9鋼に添加されている2.3 mass%CrがすべてCrN形成に消費される窒素濃度約0.6 mass%ではほぼゼロとなる。また、炭素は母相中にはほとんど固溶せず（約0.001 mass%以下）、そのほとんどは炭化物を形成している。

以上の窒素濃度増加に伴うCr量の相対的分配関係や各相の体積変化は、他の窒化温度や供試材においても同様な傾向を示した。しかし、実際の窒化過程は非平衡で進むことや、炭素が拡散層の深さ方向に分布を持つことから、以下ではさらに拡散層中で実際に起こる現象について考察する。

炭素はCr炭化物の形成には寄与するものの、炭素自身は母相への固溶限が窒素の1/10と小さいことから、固溶炭素の存在が窒素の拡散にはほとんど影響しないと考える。一方、母相中のCr固溶量やCr炭化物の形成量など、CrNの形成速度へのCrの影響は大である。母相中Cr量は、CrN析出の定率核生成頻度やCrの過飽和固溶度に影響する。つまり、式(4.13)において、 $K_P$ と  $(\bar{C} - C^{\alpha\beta}) / (C^{\beta\alpha} - \bar{C})$  に影響を及ぼす。本計算モデルでは、核生成頻度の影響は $K_P$ により補正されるが、Crの過飽和固溶度については、CrNを形成しないCrはすべて母相に固溶していることを仮定して計算していることから、過剰に見積られている。また、窒化处理中に鋼表面は脱炭雰囲気となるため、拡散層表面側の炭素量は減少し、さらに拡散層窒素濃度分布形成の影響を受けて母材内部へ拡散するCも存在することから、拡散層中における母相の炭素量は減少している[25]。したがって、Cr炭化物から母相側へ再固溶するCrはさらに促進され、過飽和固溶度見積り誤差を軽減すると考えられる。さらに、Cr炭化物から母相へ再固溶する前にその場でCrNへ遷移するCr炭化物の存在も報告されている[17,26]。このCrNは固溶Crからの核生成や成長過程を経ないため、析出量を算出する際の誤差因子の一つを与えるが、拡散層中の炭素量減少によりその影響は低減されていると考えられる。

以上より、Cr含有低合金鋼に本計算モデルを適用する際の炭素濃度に起因する誤差は、母相中Cr濃度の過大な見積りや核生成過程を経ずにCr炭化物から置換わるCrN形成量に影響すると考えられる。しかし、これら炭素の影響を考慮した厳密なモデル化を行う場合、窒化前組織における炭化物の量やサイズ、形状分布の情報が必要であり、炭素の拡散も同時に解きながらCr炭化物から母相へのCr溶解速度を計算し、CrNの核生成や成長を

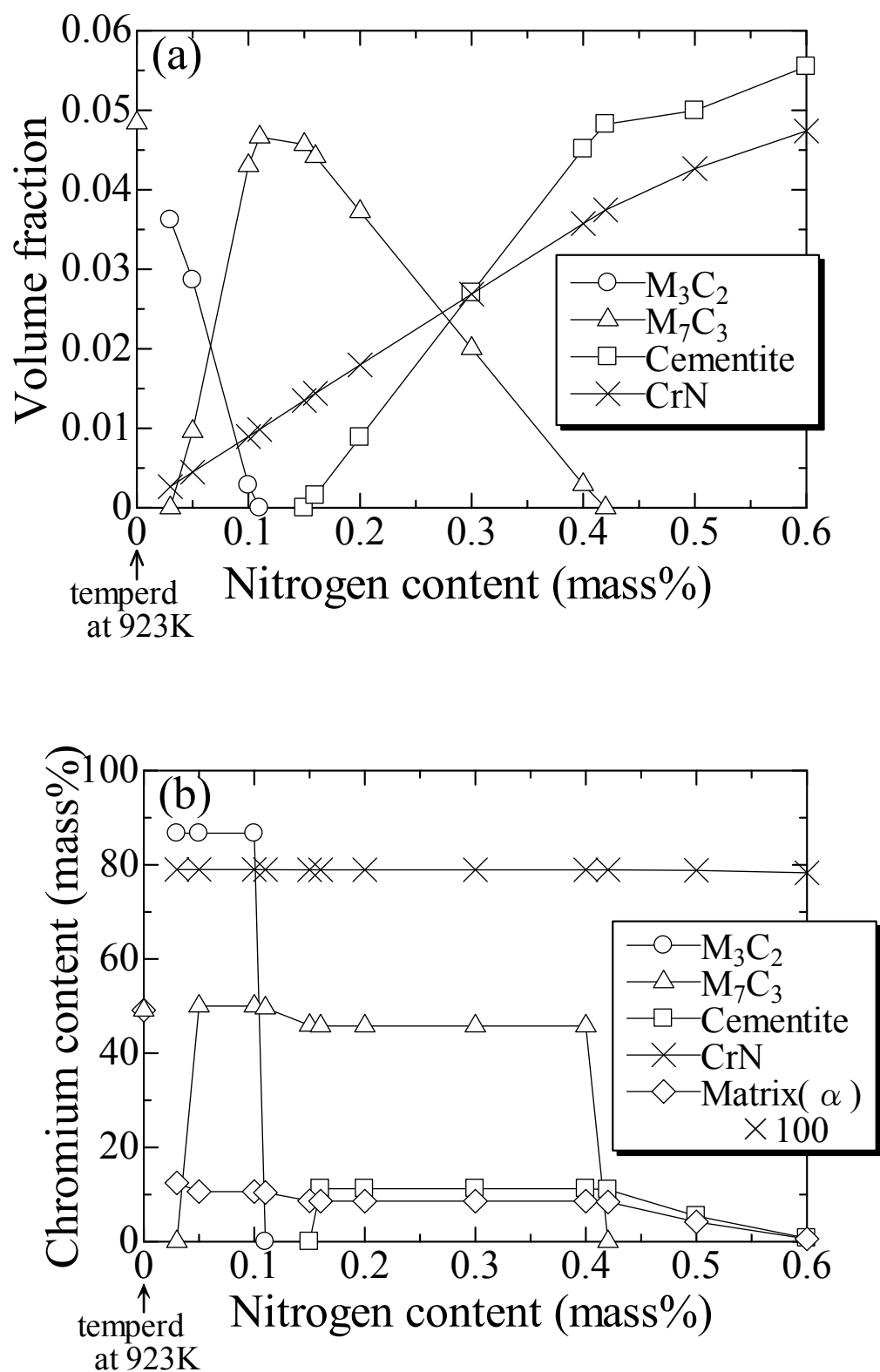


Fig.4.8 The calculated volume fraction (a) and chromium content (b) in the phases of 31CrMoV9 steel at 773 K as the increase of nitrogen content.

計算する必要がある。核生成過程を経ないCr炭化物から置換わるCrN形成挙動に関しても別モデルを適用し、区別する必要がある。一方で、Fig. 4.6に示すように、ガス窒化処理したCr含有低合金鋼の硬さ分布測定結果に対し、母相や炭化物中へのCrの分配をモデル化していない本計算モデルでも実用上十分精度のよい計算結果を得られることから、上述の複雑な窒化挙動による影響は、Cr含有低合金鋼において小さいか、パラメータ $K_P$ の中で補正されたものと考えられる。

#### 4.4.4 過去の計算モデルとの比較

緒言で述べたように、窒素濃度分布計算を目的とした拡散層計算モデルは多くの報告があり、代表的なモデルと窒素濃度分布計算結果の比較を行ってCr含有低合金鋼に対する適用精度を検証した。比較に用いたモデルは上述したSchacherlら[6]とMurakamiら[8]のモデルである。なお、Kammigaらのモデルは、Cr含有低合金鋼であるEn19鋼に適用できないことが既に報告されており[7]、本検討から除外した。計算結果の解釈を複雑化しないように、4.4.2項の結果から過剰窒素の効果がみられなかった823 Kでガス窒化処理した31CrMoV9鋼を計算対象に採用し、過剰窒素のモデル化を不要とした。SchacherlらのCrN析出モデルは、本計算モデルと同様に式(4.10)の $K_{CrN}$ を定義し、 $[Cr][N] > K_{CrN}$  ( $[Cr]$ と $[N]$ は母相に固溶するCrとNを表す)を析出条件とする平衡反応によるモデルである。一方、MurakamiらのモデルはAluminizingした純鉄をプラズマ窒化した際に析出するAlNの析出挙動を解析したモデルであるが、このモデルをCrNの析出計算にも適用できるものとし、Cr濃度( $C_{Cr}$ )とN濃度( $C_N$ )のn次反応で単位時間あたりに生成するCrN体積率 $v(t,x)$ を次式から計算できるものと仮定した。

$$\frac{\partial v(t,x)}{\partial t} = K [C_N(t,x) \cdot C_{Cr}(t,x)]^n \dots \dots \dots (4.15)$$

ここで、 $K$ は反応速度定数である。本供試材において析出するCrN量は数%程度であるため、Murakamiらのモデルでは考慮されている窒素の拡散流束に対する析出体積の影響はないものとした。また、溶解度積は式(8)を用い、次数 $n=1$ とした。

これら2つの計算モデルと本計算モデルによる窒素濃度分布計算結果をFig. 4.9(a)-(c)に比較して示す。なお、Schacherlらのモデルでは $K_{CrN}$ を、Murakamiらのモデルでは $K$ を36 ksにおける窒素濃度分布の測定結果から値をフィッティングし、他の時間水準での計算に適

用した。本計算モデル (Fig. 4.9 (a)) と比較すると、Fig. 4.9 (b)に示す Schacherl らのモデルでは、いずれの窒化時間水準においても拡散層深さが浅く、また 72 ks における窒素濃度の絶対値も低くなっている。Fig. 4.9 (c)に示す Murakami らのモデルでは、フィッティングさせた 36 ks の結果とはよく一致しているものの、7.2 ks や 18 ks の窒化時間水準では窒素濃度が実測値よりも全体的に低くなっている。なお、Schacherl らのモデルでは、平衡反応を仮定しているため窒素濃度分布終端側の濃度勾配がシャープになる傾向があり、さらに、溶解度積のみでプロファイル形状をフィッティングさせているため、実測値への形状適用を考慮して溶解度積を設定しなければならず、析出量の絶対値が他と比べ小さくなる傾向がある。Murakami らのモデルでは、窒化初期には CrN を形成していない Cr と N が多く CrN 析出速度が大きくなるが、CrN の形成により母相中の Cr が減少すると CrN 析出速度は小さくなる。したがって、窒化時間が短い 7.2 ks や 18 ks の水準では、CrN の析出量が十分に得られず、窒素濃度の絶対値が実測値と比べ低くなる傾向を示したと考えられる。なお、CrN の形成により母相中の Cr 量が減少すると CrN 析出速度が小さくなる傾向は、Cr の過飽和固溶度を仮定している本計算モデルでも同様であるが、本計算モデルに適用している JMAK 型の式(4.13)を用いる方が実測値に近い結果を得られる。

以上より、本計算モデルによる窒素濃度分布計算は、旧来のモデルよりも高い精度を示すことが、813 K でガス窒化处理された 31CrMoV9 鋼の窒素濃度分布の実測値との比較により検証された。

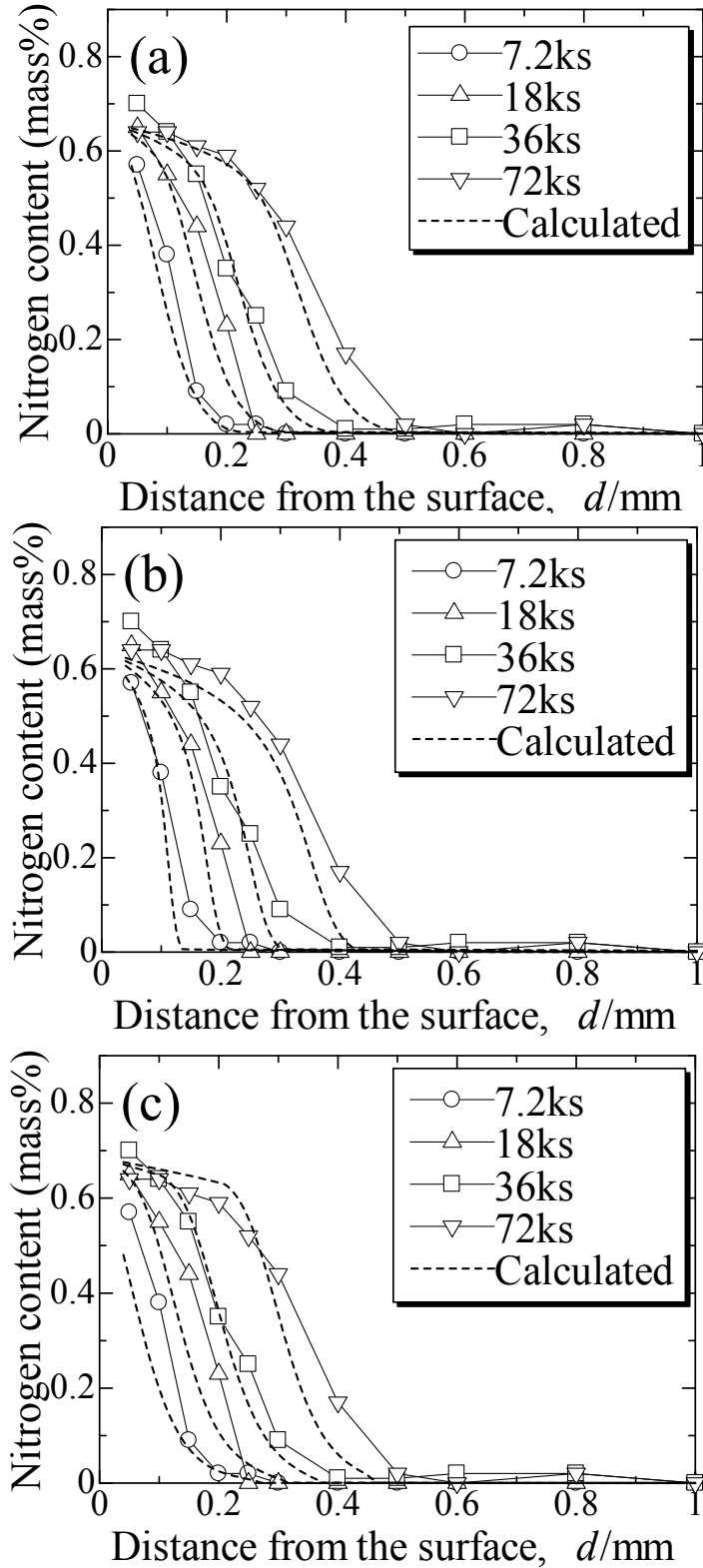


Fig. 4.9 Nitrogen concentration profiles for 31CrMoV9 steel gas-nitrided at 813 K under  $K_N=3.0$  as the distance from the surface. The dashed lines indicate the calculated profiles by (a) the present model, (b) Schercharl's model[6] and (c) Murakami's model[8]. Open plots indicate experimental data.

## 4.5 結言

ガス窒化处理した Cr 含有低合金鋼の拡散層硬さ分布が予測可能な計算モデルの確立を目的として、固溶窒素の拡散場を解き、同時に CrN や AlN の体積のみ求める核生成・成長型の計算モデル構築を行い、773 K、813 K および 853 K の各温度でガス窒化处理した SCM435 鋼、SACM645 鋼および 31CrMoV9 鋼の拡散層硬さ分布の実測値を用いたモデルの評価を行った。また、従来モデルと本計算手法を比較し、モデルの精度について検証した。以下に結論を示す。

(1) 拡散層硬さ分布は、上述の関係式と CrN や AlN の核生成や成長による析出の動力学を考慮した窒素濃度分布計算モデルにより精度よく予測可能である。

(2) Si や Mn などの Cr や Al 以外の窒化物形成元素については、窒素濃度分布に影響する絶対値そのものが小さいと推定される。

(3) 従来から報告されている過剰窒素の影響については、CrN や AlN において化学量論組成よりも約 1 割多く結合する Immobile 型窒素を考慮することによって、さらに精度の高い計算を可能とした。一方、Mobile 型窒素の影響は、硬さ分布の実測値とその計算精度から確認することは困難であるが、 $K_{CrN}$  が低温ほど増加する効果として確認された。

(4) Cr 含有低合金鋼の窒化過程における母相中の Cr 固溶量、炭化物中から母相へ再固溶する Cr 量、核生成過程を経ない Cr 炭化物から置換わる CrN 形成量の厳密なモデル化なしに、CrN を形成していない Cr は母相中へ固溶しているものとして近似しても、実際の硬さ分布を精度よく計算できる。

(5) 本計算モデルは、旧来の拡散層窒素濃度分布予測モデルと比較し、拡散層窒素濃度分布の予測精度が高い。

## 参考文献

- [1] 平岡泰, 渡邊陽一, 梅澤修: 日本金属学会誌投稿中 (2015) .
- [2] N. Sylá, S. Klinaku and F. Aliaj: Res. J. Appl. Sci. 5 (2010) pp.444-450.
- [3] K. Kusumi, T. Senuma, M. Sugiyama, M. Suehiro and M. Nozaki ; NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT 91 (2005) pp.78-85.
- [4] Y. Tomio, G. Miyamoto and T. Furuhashi: CAMP-ISIJ 21 (2008) pp.367-368.
- [5] Y. Sun, T. Bell: Mater. Sci. Eng. A224 (1997) pp.33-47.

- [6] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer: *Metal. Mater. Trans. A* 35A (2004) pp.3387-3398.
- [7] J.-D. Kamminga, G.C.A.M. Janssen: *Surf. Coat Technol.* 200 (2006) pp.5896-5901.
- [8] K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Suzuki: *Acta Mater.* 53 (2005) pp.2563-2579.
- [9] J.D. Fast and M.B. Verrijp: *J. Iron Steel Inst.* 176 (1954) pp.24-27.
- [10] J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, (Clarendon Press Oxford, 2, 1975) p.146.
- [11] H.J. Grabke: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) pp.533-541.
- [12] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates: *CALPHAD* 26 (2002) pp.175-188.
- [13] CompThermLLC; website, <http://www.compu-therm.com/databases.html>, (cited 2013-12-26).
- [14] 平岡泰, 渡邊陽一: 熱処理, 55 (2015) pp.7-11.
- [15] A. Marciniak: *Surf. Eng.* 14 (1985) pp.283-288.
- [16] 西澤泰二: ミクロ組織の熱力学, (日本金属学会, 2005) pp.229-233.
- [17] Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Ohishi, K. Hono, G. Miyamoto, T. Furuhashi: *Metall. Mat. Trans. A* 45A (2014) pp.239-249.
- [18] J.D. Robson and H.K.D.H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.* 13 (1997) pp.631-639.
- [19] 沢村宏, 盛利貞: 鉄と鋼, 41 (1955) pp.1082-1090.
- [20] H. Selg, S.R. Meka, M. Kachel, R.E. Schacherl, T. Waldenmaier and E.J. Mittemeijer: *J. Mater. Sci.* 48 (2013) pp.4321-4335.
- [21] 高瀬孝夫, 中村康彦, 高田良規: 鋳物, 46 (1974) pp.415-421.
- [22] H. Selg, E. Bischoff, R. Schacherl, J. Schwarzer and E.J. Mittemeijer: *HTM*, 66 (2011) 94-99.
- [23] M. Pope, P. Grieveson and K.H. Jack: *Scand. J. Met.* 2 (1973) 29-34.
- [24] M.A.J. Somers, R.M. Lankreijer and E.J. Mittemeijer: *Philos. Mag. A*, 59 (1989) 353-366.
- [25] Dieter Liedtke: *Nitriding and Nitrocarburizing on Iron Materials*, (AGNE Gijutsu Center, 2011) 37-49.
- [26] S. Mridha and D.H. Jack: *Metal Sci.* 16 (1982) 398-404.



## 第5章 窒化特性予測技術を用いた技術開発[1-2]

### 5.1. 緒言

ガス窒化した低合金鋼の疲労強度を決める因子の一つとして化合物層相構造が重要である。また、第2章で示されたように低合金鋼において選択できる代表的な表面相構造は、 $\epsilon$ 相、 $\gamma'$ 相、また化合物層レスの3種類であり、疲労強度を高めるためには $\gamma'$ 相や化合物層レスとすることが重要である。例えば、窒化鋼[3,4]やばね鋼[5]においては、 $\epsilon$ 相主体の化合物層を形成させるよりも化合物層レスとした方が疲労強度は向上する。また、炭素鋼[6]やJIS-SCM435 鋼[1]など、さらに低合金の鋼においては、化合物層レスよりも化合物層を形成させる方が疲労強度は向上し、さらに $\gamma'$ 単相化することでより高い疲労強度を得ることが可能である。一方、 $\gamma'$ 単相化や化合物層レスを実現するガス窒化処理の条件設定については、これまで純鉄の Lehrer 図[7]を参考にした試行錯誤での条件設定が行われてきた。

本章では、まず第2章で得られた相構造制御予測技術を活用し、実用合金鋼の Lehrer 図計算結果から $\gamma'$ 相単相化が実現可能であるか実験検証すると共に、その回転曲げ疲労強度についても明らかにする。次に、第3章、第4章で得られた拡散層硬さ分布予測技術を用いて、化合物層レス制御における硬さ分布予測が可能であるか、窒化鋼 JIS-SACM645 鋼を用いて実験検証する。最後に、 $\gamma'$ 単相化化合物層や化合物層レスにおける拡散層硬化深さが純鉄の Lehrer 図を参考にした従来の処理条件よりも短時間で形成可能な新しいガス窒化プロセスについて検討する。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 供試材とガス窒化処理条件

供試材に用いた低合金鋼の化学成分を Table 5.1 に示す。JIS-SCM435 鋼は $\gamma'$ 単相化の検証を、また JIS-SACM645 鋼は、化合物層レス制御の検証を目的として用いた。これら鋼の鍛造材から  $\phi 20 \times 6$  mm の試験片を作成し、調質処理を行った。すなわち、SCM435 鋼は 1133 K 焼入れ、873 K $\times$ 3.6 ks 焼戻し、SACM645 鋼は 1173 K 焼入れ、953 K $\times$ 3.6 ks 焼戻しである。調質後、脱炭層を研削加工し、アセトン中で超音波洗浄を行った後、ガス窒化処理を行った。ガス窒化処理は、ピット型ガス窒化炉（処理重量：80 kg/グロス）を用いて Table 5.2,

また Table 5.3 に示す温度と時間、窒化ポテンシャルで実施した。Table 5.2 は $\gamma'$ 単相化の検証を目的とした条件であり、窒化温度や時間は歯車やクランクシャフトなどの自動車部品に対して一般的に実施されている 853 K $\times$ 7.2 ks で固定し、5.3.1 項で示す SCM435 鋼の計算 Lehrer 図の結果から $\gamma'$ 単相域と考えられる領域前後の  $K_N=0.3$  と 0.5 を選んで処理を行った。また、Table 5.3 は化合物層レス制御の検証を目的とした条件であり、純鉄の Lehrer 図を参考に、化合物層が形成しない $\alpha$ 相域の  $K_N=0.1$  を選択し、窒化時間の影響をみるために 7.2 ks, 18 ks, 28.8 ks の 3 水準の時間で行った。設定された窒化時間経過した後、ピット炉内で 723 K までは上記の  $K_N$  値を保持したまま冷却し、その後は  $N_2$  ガス雰囲気へ変えて室温まで冷却した。

Table 5.1 The chemical compositions of test steels (mass%).

Steels	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al
SCM435	0.36	0.21	0.79	0.14	0.07	1.14	0.15	-	-
SACM645	0.44	0.29	0.28	0.18	0.12	1.43	0.15	-	0.97

Table 5.2 The gas-nitriding conditions in SCM435 steel.

Temperature [K]	Time [ks]	Nitriding Potential [ $\text{atm}^{-1/2}$ ]
853	7.2	0.3
		0.5

Table 5.3 The gas-nitriding conditions in SACM645 steel.

Temperature [K]	Time [ks]	Nitriding Potential [ $\text{atm}^{-1/2}$ ]
853	7.2	0.1
	18	
	28.8	

### 5.2.2 窒化層断面の解析方法

ガス窒化処理後、 $\phi 20 \times 6$  mm の試験片平面部から窒化層断面が観察面となるように切断し、機械研磨の後、光学顕微鏡組織観察、ビッカース硬さ試験による拡散層の硬さ分布測定を行

った。また、Table 5.2でガス窒化处理した試料についてはFESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope) -EBSD (Electron Back Scatter Diffraction)による相分布解析を行い、相構造の判定を行った。

### 5.2.3 回転曲げ疲労試験方法

供試材には Table 5.1 における SCM435 鋼を用い、鍛造材から  $\phi 20 \times 230$  mm の試験片を作成し、1133 K 焼入れ、873 K $\times$ 3.6 ks 焼戻し処理を行った後、Fig.5.1 に示す回転曲げ疲労試験片に加工し、ガス窒化处理を行った。ガス窒化处理は、5.2.1 項と同じピット型ガス窒化炉を用いて Table 5.2 における  $K_N=0.3$  の条件により $\gamma'$ 単相となる試験片を作成した。また、比較のため、853 K $\times$ 7.2 ks で  $K_N=1.2$ ,  $K_{CW}=0.44$  のガス軟窒化处理を行い、拡散層硬さ分布は同等で化合物層相構造が $\epsilon$ 単相となる試験片を作成した。ガス窒化、ガス軟窒化处理後の試験片に対して回転数 3000 rpm で小野式回転曲げ疲労試験を実施し、曲げ応力と破断までの繰り返し数の関係(S-N 曲線)を求めた。

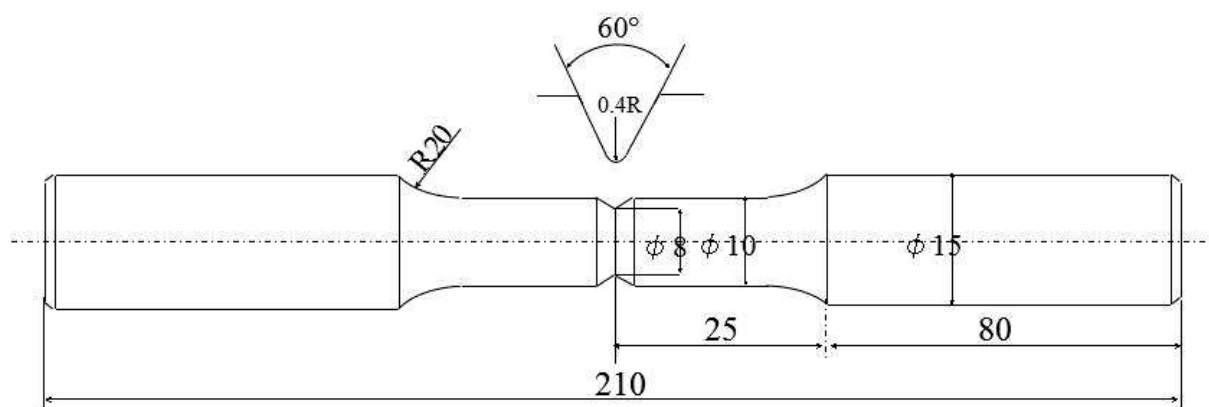


Fig. 5.1 Scheme of specimens for fatigue test.

### 5.2.4 化合物層レス材の拡散層硬さ分布計算方法

第4章で示された拡散層硬さ分布の計算手法を化合物層レス材に対しても適用する。ただし、表面の境界条件は以下で示される第4章の式(4.2)のみを用いる。

$$J_N = \beta(C_{eq} - C_s) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (4.2)$$

ガス窒化条件は、化合物層が形成しない 853 K $\times$  $K_N=0.1$  であり、炉内の水素分圧  $P_{H_2}$  は約 71%と高いことから、式(4.2)における反応速度定数 $\beta$ は  $P_{H_2}$  が 0.3 atm 以上で規定されている式(5.1)を用いて計算する[8]。

$$\beta = 9 \times 10^{-4} p_{H_2} \exp\left(-\frac{7724}{T}\right) \quad [\text{m/s}] \quad \dots \dots \dots (5.1)$$

ここで、 $T$  は温度[K]である。また、式(4.2)における  $C_{eq}$  は熱力学ソフトウェア Pandat[9] と熱力学データベース PanFe8[10]を用いて SACM645 鋼の Lehrer 図を Fe-0.44%C-1.4%Cr-1.0%Al で組成近似して計算を行い、853 K- $K_N=0.1$  の窒化条件と対応する平衡窒素濃度 0.07 mass% を  $C_{eq}$  とした。このとき  $C_s=C_{eq}$  となっても化合物層は形成しない。

本章における窒素濃度分布予測の計算フローを Fig.5.2 に示す。第 4 章における計算フロー(Fig.4.1)との違いは Procedure(1)において、表面の境界条件は常に式(4.2)のみで決定されることである。Procedure(2)以降の計算方法は第 4 章と同様であり、CrN および AlN を形成している N 量と固溶 N 量の和を全体の窒素濃度として求め、第 4 章の式(4.14)から硬さへ変換し、拡散層全体の硬さ分布を求める。

$$C_N = K_H \cdot \Delta HV \quad \dots \dots \dots (4.14)$$

ここで、 $K_H$  は比例定数であり、第 3 章の実験結果から示された式(3.2)より与える。

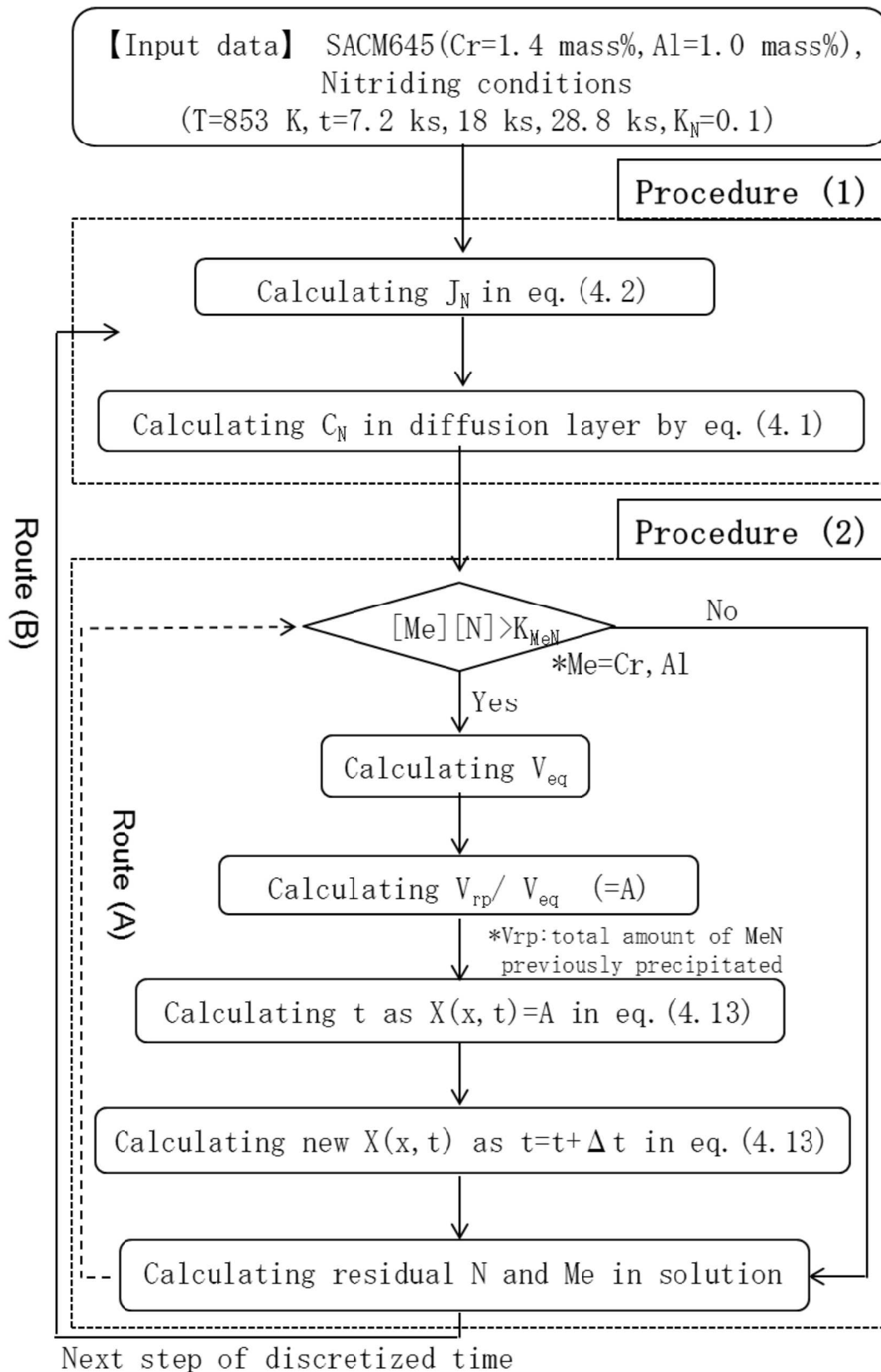


Fig. 5.2 Flow chart showing the calculation of nitrogen concentration-depth profile in diffusion layer of specimen.

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 化合物層組織解析結果

#### 5.3.1.1 SCM435 鋼における化合物層の $\gamma'$ 単相化

Table 5.2の条件でガス窒化处理したSCM435鋼の光学顕微鏡組織とFESEM-EBSDによって得られた相分布解析結果をFig.5.3に示す。  $K_N=0.3$ の結果では、化合物層厚さは約10 $\mu\text{m}$ で内部に $\epsilon$ 相が存在するものの、表面側は $\gamma'$ 単相である。一方、  $K_N=0.5$ の結果では、化合物層厚さは約15 $\mu\text{m}$ で、表層は $\gamma'$ 相と $\epsilon$ 相の2相である。 Fig.5.4はSCM435鋼をFe-0.35 mass%C-1.2 mass%Crの3元合金で組成近似したときの第2章と同様の計算手法によって得られたLehrer図の一部である。なお、CrNなど体積率が10 %未満の合金窒化物については図中には示さなかった。また、第2章の結果より、窒化处理中の脱炭を考慮して $\gamma'$ 相域と $\gamma'+\epsilon$ 2相域の境界線については、母材炭素量0.35 mass%以下の0.2 mass%、 0.1 mass%、 0.05 mass% Cの境界線についても表示した。この結果より、窒化处理中の脱炭により、表面炭素濃度は0.05 mass%～0.1 mass%の間にあるものと推察される。 Fig.5.5は表面からの炭素濃度分布をFESEM-WDXにより調査した結果である。 Fig.5.5(a)は心部側の非窒化部を含む拡散層における炭素濃度分布を示しており、いずれの水準も拡散層中の炭素が表面側へ向かって減少している様子が確認される。また、 Fig.5.5(b)は化合物層近傍における炭素濃度分布を示しており、  $K_N=0.5$ の結果では拡散層と化合物層の界面で炭素濃化が見られるが、拡散層と同様に表面側へ向かって炭素量が減少している。一方、  $K_N=0.3$ の結果では化合物層中の炭素量の減少はみられない。これは $\gamma'$ 相の含有できる炭素量が最大でも約0.14 mass% (853 K, 純鉄)であり、ほとんど炭素を含有しないため、明確な濃度勾配として測定できなかったためであると考えられる。なお、表面の炭素濃化については、表面が多孔質であることから、この部分のコンタミネーションの影響で炭素濃化しているものと考えられる。

以上のことから、実用鋼SCM435鋼においても、第2章の実験結果と同様に低炭素側の炭素濃度 (0.05 mass%C近傍) で組成近似された計算Lehrer図を用いることで $\gamma'$ 単相域を予測できることが示された。また、この原因として窒化处理中に脱炭していることが、第2章で示した結果と同様に窒化層中の炭素濃度分布測定結果から確認された。

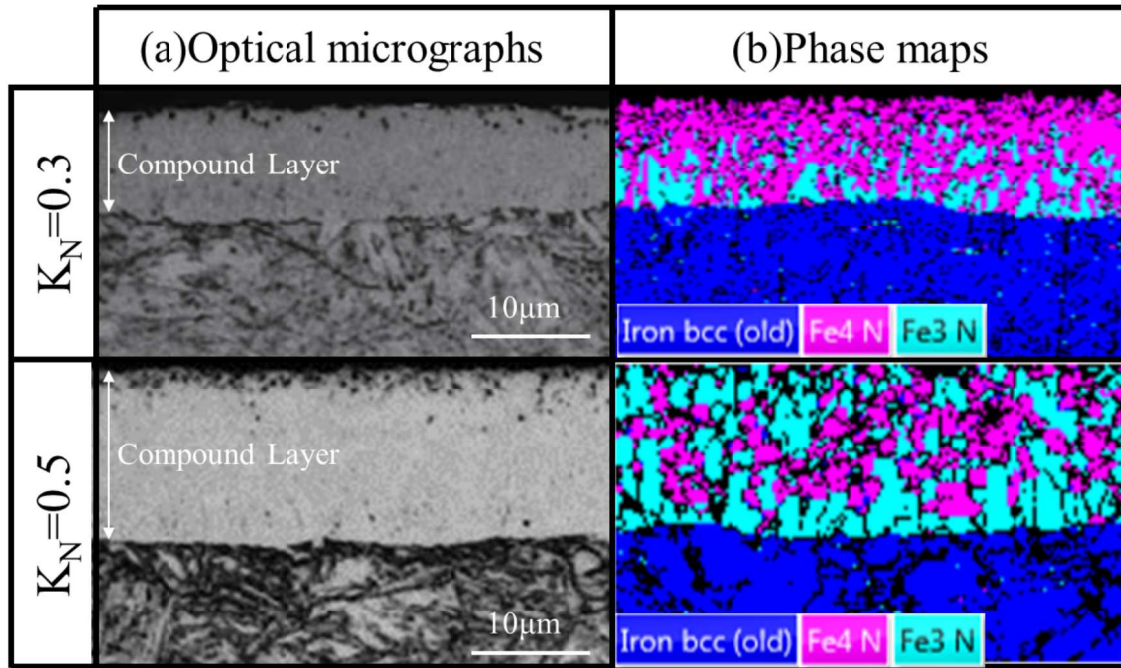


Fig.5.3 Microstructures near the surface of gas-nitrided SCM435 steel at 853 K for 7.2 ks under  $K_N=0.3$  and  $0.5$ , respectively.

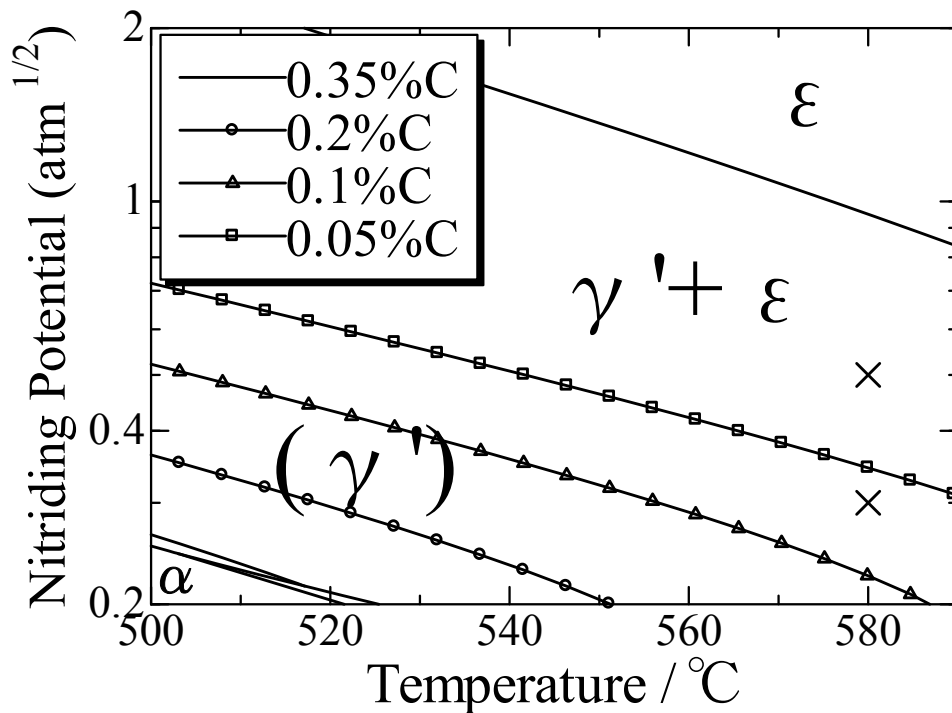


Fig.5.4 A part of Lehrer diagram of JIS-SCM435(Fe-0.35mass%C-1.2mass%Cr) showing the nitriding condition of 853 K under  $K_N=0.3$  and the  $\gamma'$  region expanding toward the high nitriding potential decreased by the carbon content. : The phases of the volume fraction less than 10% doesn't describe.  $\times$  indicates the gas nitriding conditions in Table 5.2.

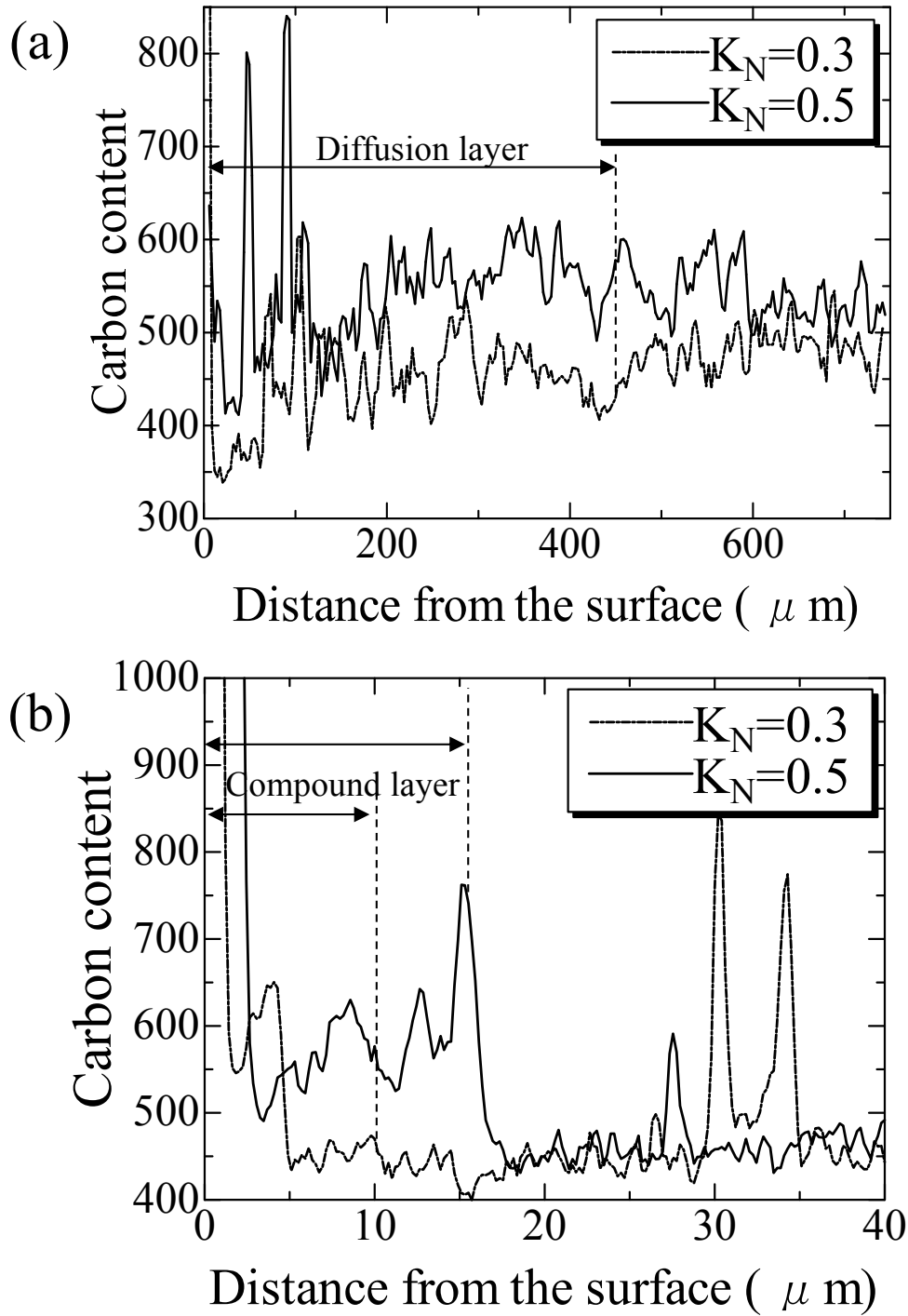


Fig.5.5 Carbon concentration profiles of gas-nitrided SCM435 steel at 853 K for 7.2 ks under  $K_N=0.3$  and  $K_N=0.5$ , respectively. (a) and (b) indicate the diffusion layer's data and the compound layer's data, respectively.



### 5.3.1.2 化合物層レス制御による SACM645 鋼の光学顕微鏡組織

Table 5.3の条件でガス窒化したSACM645鋼の光学顕微鏡組織をFig.5.6に示す. いずれの時間水準においても化合物層は形成されておらず, 拡散層のみの組織が得られることが確認された. また, 窒化時間の経過に伴い表面側炭化物量の減少がみられ, 窒化時間の経過とともに脱炭が進むことが確認される. 化合物層レス制御においては表面に化合物層が形成する条件よりも脱炭が顕著に進むことが報告されおり[9], そうした過去の知見とFig.5.6の組織観察結果はよく一致している.

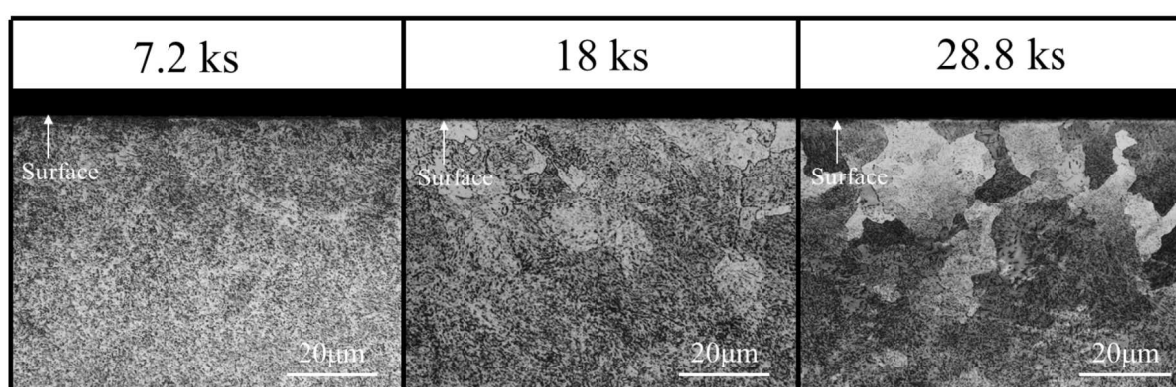


Fig.5.6 Microstructures near the surface of gas-nitrided SACM645 steel at 853 K for 7.2 ks, 18 ks and 28.8 ks under  $K_N=0.1$ , respectively.

### 5.3.2 $\gamma'$ 単相化処理材の回転曲げ疲労強度

5.3.1.1 項で得られた $\gamma'$ 単相化した約 10 $\mu\text{m}$  厚さの化合物層を有する SCM435 鋼の回転曲げ疲労試験結果を Fig.5.7 に示す. なお, 5.2.3 項で述べたように同じ 853 K $\times$ 7.2 ks でガス軟窒化处理した比較材を入れて評価した. また, 比較材の光学顕微鏡組織と FESEM-EBSD による相解析結果を Fig.5.8 に示す. さらに, 拡散層硬さ分布は Fig.5.9 に示す様に同等であった. Fig.5.7 の結果より,  $\gamma'$ 単相化された化合物層を有する SCM435 鋼は, 同じ処理時間実施した軟窒化处理材( $\epsilon$ 相)よりも回転曲げ疲労強度を向上させることが明らかとなった.

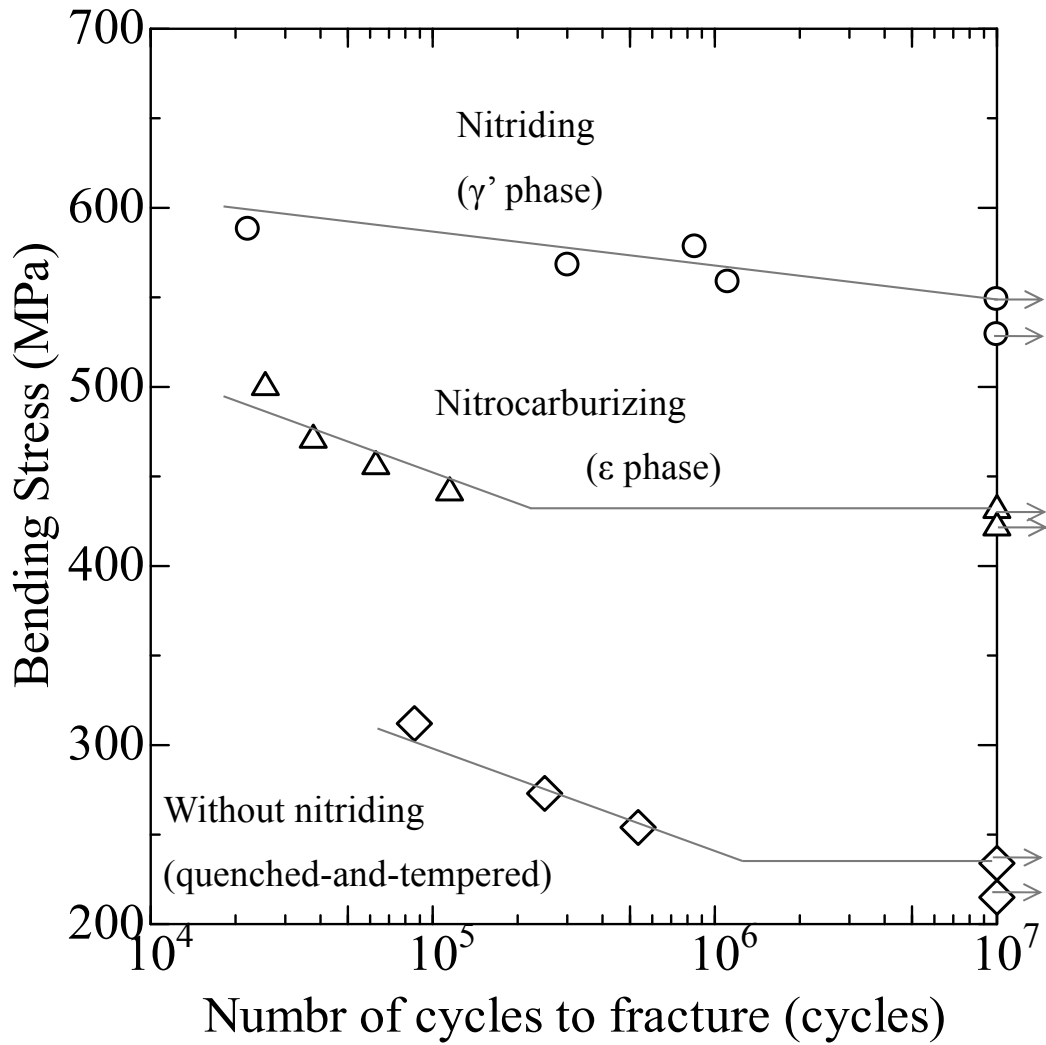


Fig.5.7 Results of S-N curve using Ono type rotating-bending fatigue test machine (3000rpm) for notched specimens ( $K_t=2.45$ ) using SCM435 steel gas-nitrided at 853 K for 7.2 ks under  $K_N=0.3$  and gas-nitrocarburized at 853 K for 7.2 ks under  $K_N=1.2$  and  $K_{CW}=0.44$ , respectively.

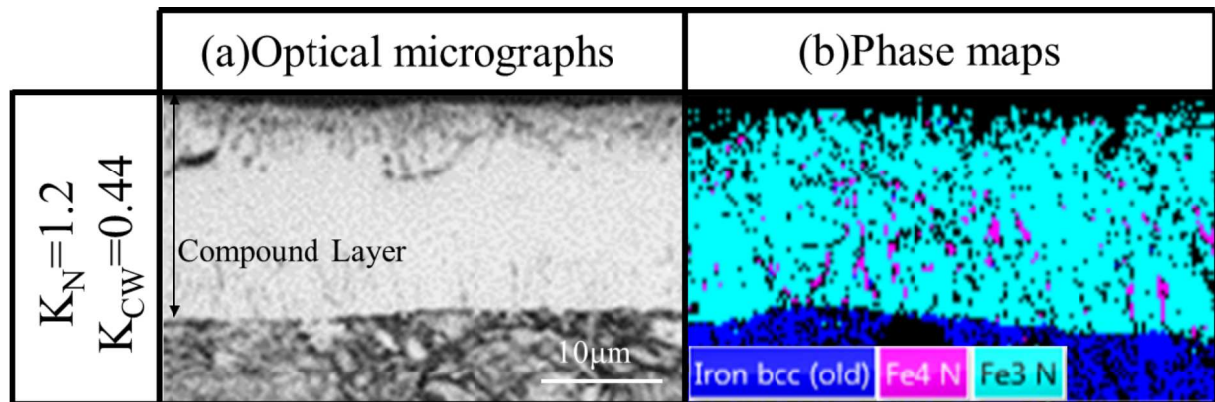


Fig.5.8 Microstructures near the surface of gas-nitrocarburized SCM435 steel at 853 K for 7.2 ks under  $K_N=1.2$ - $K_{CW}=0.44$ .

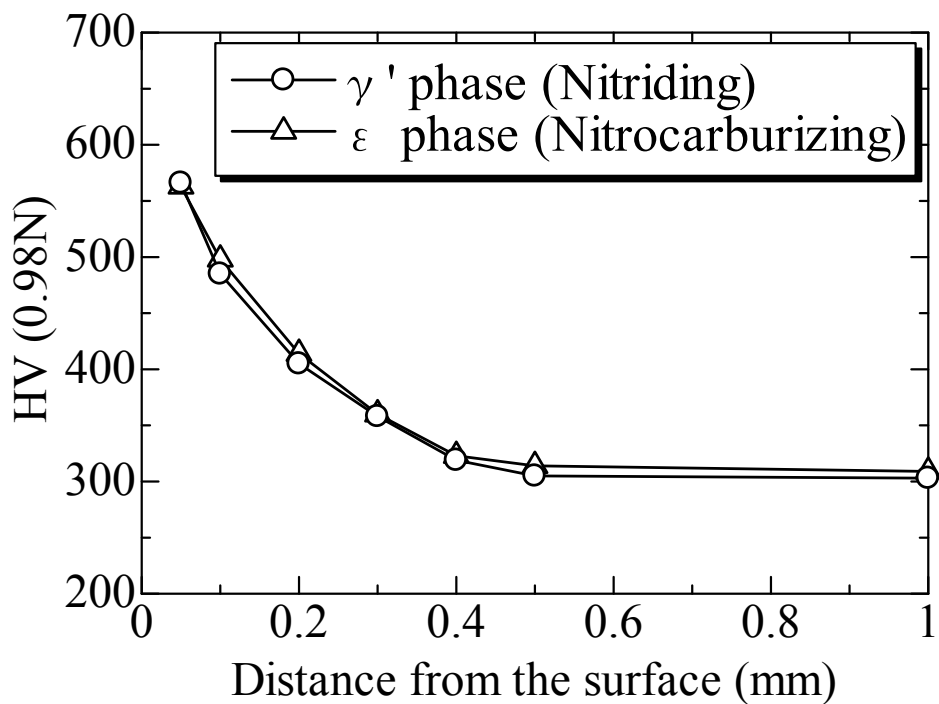


Fig. 5.9 Hardness profiles in the diffusion layer of gas-nitrided or gas-nitrocarburized SCM435 steel at 853 K for 7.2 ks under  $K_N=0.3$  and  $K_N=1.2$ - $K_{CW}=0.44$ , respectively.

### 5.3.3 化合物層レス制御したSACM645鋼の硬さ分布予測

Fig.5.6 の光学顕微鏡組織と対応する SACM645 鋼の硬さ分布測定結果と 5.2.4 項の拡散層硬さ分布予測モデルによる計算結果との比較を Fig.5.10 に示す. 計算結果と実験結果はよく一致し, 本計算モデルで化合物層が形成しない場合においても硬さ分布の計算が可能であることが示された.

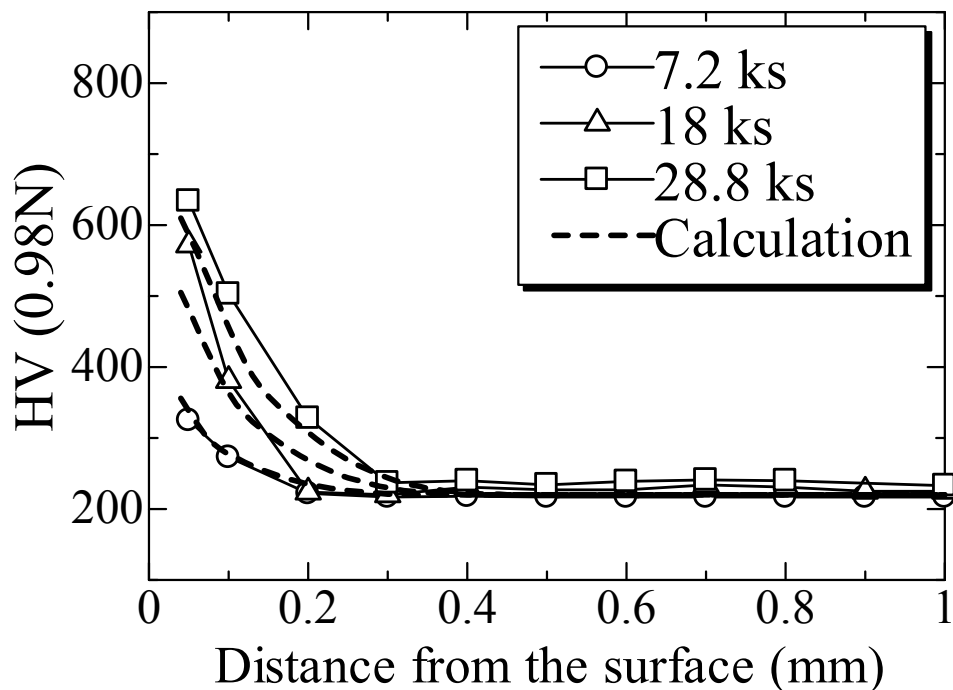


Fig.5.10 Hardness profile prediction for gas-nitrided SACM645 steel at 853 K for 7.2 ks, 18 ks and 28.8 ks under  $K_N=0.1$ .

## 5.4 考察

### 5.4.1 $\gamma'$ 単相化合物層の厚膜化

Fig.5.7の回転曲げ疲労試験結果は, 約 $10\mu\text{m}$ 厚さの $\gamma'$ 単相の化合物層の結果である. 一方, 比較材として用いたガス軟窒化処理材は $\epsilon$ 単相ではあるが, 同じ $853\text{ K}\times 7.2\text{ ks}$ において約 $20\mu\text{m}$ と倍の化合物層厚さを有する. このことから, Fig.5.7の結果は, 相構造の違いのみに起因した結果ではない可能性も考えられる.  $\epsilon$ 相が $\gamma'$ 相よりも同じ時間で厚膜化する原因は, 窒素の組成幅が $853\text{ K}$ において,  $\epsilon$ 相は約 $5\text{ mass}\%\sim 11\text{ mass}\%$  (Fe-C-N3元系) と広

く、また第2章の結果から明らかなように $\epsilon$ 相が高 $K_N$ 側で安定な相であることから窒素濃度勾配を大きくとることが可能なためである。一方、 $\gamma'$ 相は約5.7 mass%~5.9 mass%と組成幅が狭く、化合物層内の窒素濃度勾配を大きくとることはできないことから、 $\epsilon$ 相と比べると化合物層は薄くなる。そこで、化合物層厚さの影響を調べるために、Fig.5.11で示される3段階雰囲気ガス窒化処理条件によって $\gamma'$ 相の厚膜化を検討した。まず、1段目の $K_N=0.2 \times 3.6$  ksの条件は、化合物が形成しない条件であり、Fig.5.6のSACM645鋼の結果と同様に拡散層中の炭素を積極的に脱炭させるための工程である。次に、2段目の $K_N=1.2 \times 7.2$  ksの条件は、 $\epsilon$ 相を表面に形成させて積極的に化合物層を厚くさせる工程である。最後の $K_N=0.3 \times 0.6$  ksの条件は、2段目における $\epsilon$ 単相域の雰囲気から $\gamma'$ 単相領域に雰囲気を変えることで、 $\epsilon$ 相から $\gamma'$ 相へ相変態させるための工程である。なお、第1章1.3項や本章5.3項のSCM435鋼を853 K $\times$ 7.2 ks $\times$  $K_N=0.5$ でガス窒化処理したときの化合物層と拡散層界面における炭素濃化(Fig.5.5(b))の結果が示す様に、化合物層中の拡散層界面近傍は $\epsilon$ 相が安定し易くなっており、1段目の工程を抜いた処理では、化合物層を厚膜化しても化合物層中に占める $\gamma'$ 相の割合が5割未満となる。この結果、十分疲労強度を上げることができなかった[1, 2]。したがって、表層の炭素量を制御する1段目の工程を追加した。Fig.5.11でガス窒化処理したSCM435鋼の表面組織の解析結果と硬さ分布の測定結果をFig.5.12とFig.5.13に、Fig.5.7の結果を含めた回転曲げ疲労試験結果を

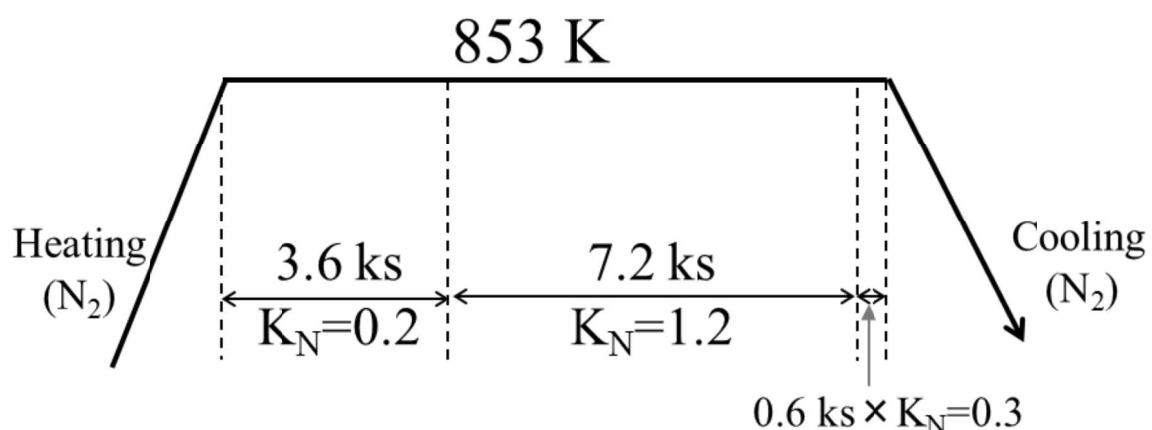


Fig.5.11 Schematic Illustration of a three stage nitriding pattern.

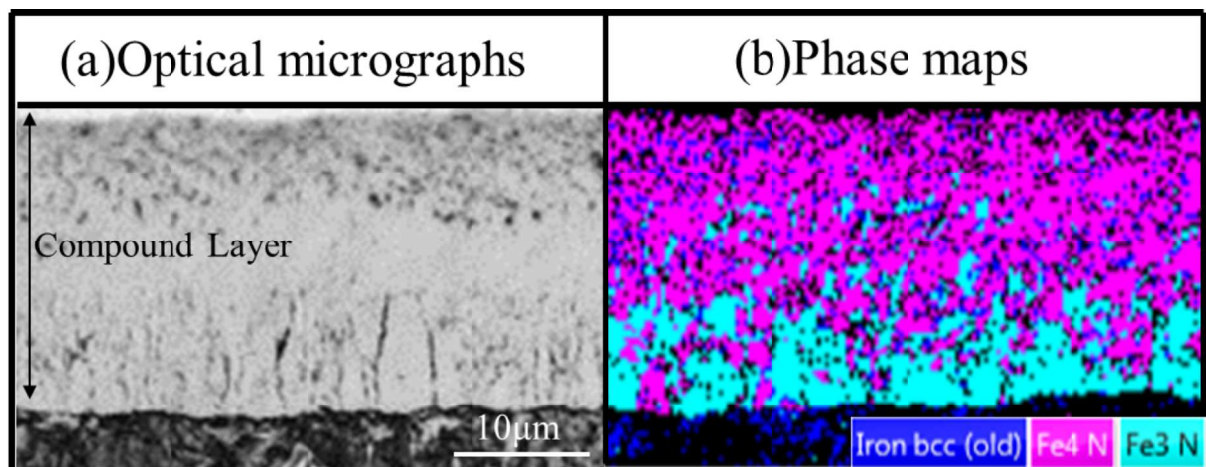


Fig.5.12 Microstructures near the surface of SCM435 steel gas-nitrided by the three stage method showed in Fig.5.11.

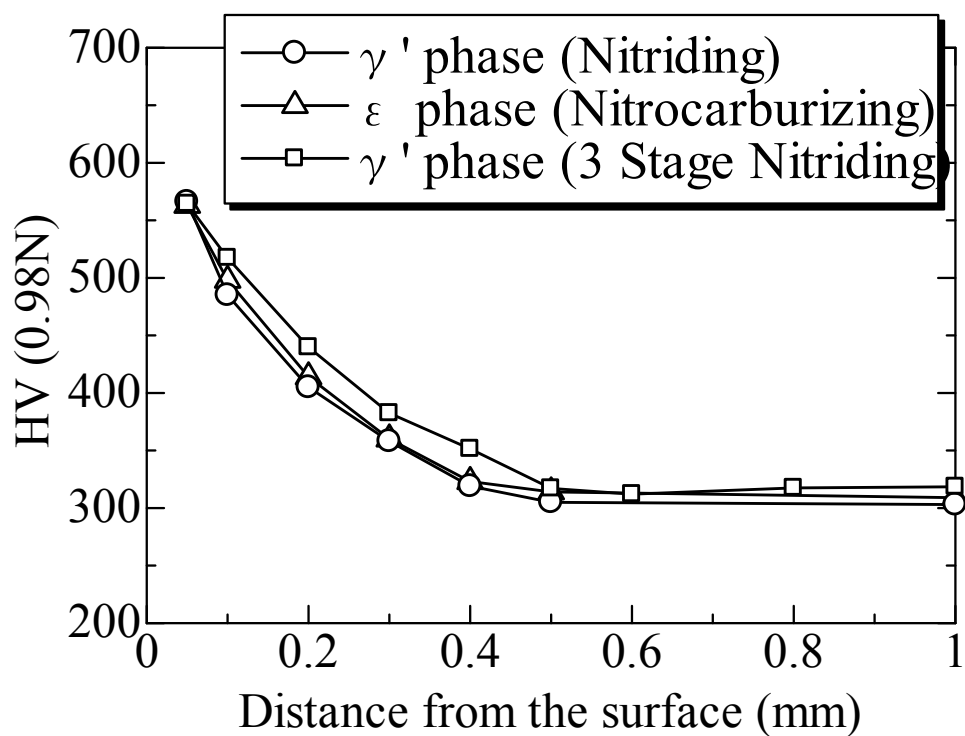


Fig. 5.13 Hardness profiles in the diffusion layer of gas nitrided or gas nitrocarburized SCM435 steel in Fig.5.7 added a data gas nitrided by 3 stage method showed in Fig.5.11.

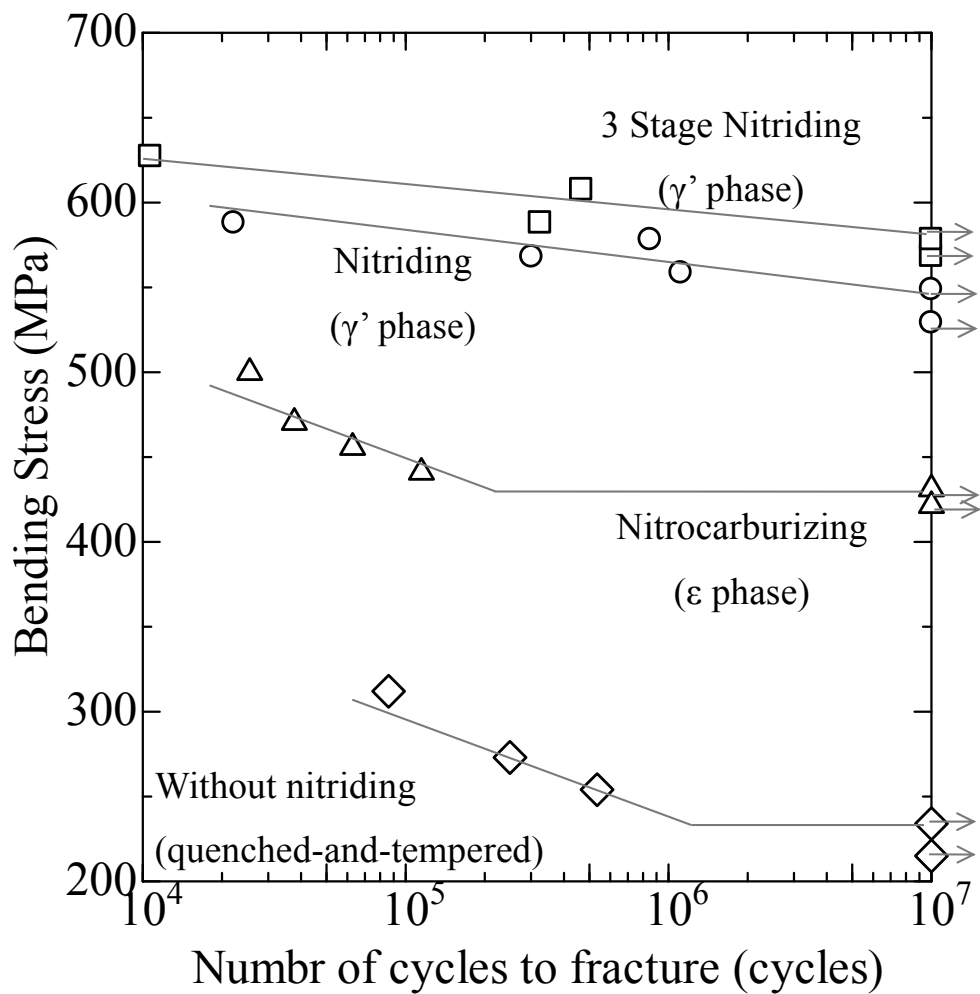


Fig.5.14 Results of S-N curve using Ono type rotating-bending fatigue test machine (3000rpm) for notched specimens ( $K_t=2.45$ ) using gas nitrided or gas-nitrocarburized SCM435 steel in Fig.5.7 added a data gas-nitrided by 3 stage method showed in Fig.5.11.

Fig.5.14にそれぞれ示す. 化合物層を23 $\mu\text{m}$ と厚くさせながら, 化合物層中の $\gamma'$ 比率も約70%とすることが確認された. また, 硬さ分布もほぼ同等でありながら,  $\gamma'$ 単相化合物層の厚さが約11  $\mu\text{m}$ の水準よりもさらに疲労強度の向上が確認された. したがって, ガス軟窒化処理により $\epsilon$ 単相化した化合物層厚さ20  $\mu\text{m}$ を有する水準よりも $\gamma'$ 単相化によって疲労強度が向上する原因は, 化合物層厚さの影響ではなく, 相構造の影響を反映した結果になっているものと考えられる.

#### 5.4.2 化合物層の生成条件と予測技術

Fig.5.10 で示された  $K_N=0.1$  により化合物層レス制御された SACM645 鋼の拡散層硬さ分布の測定結果において、28.8 ks の結果では全硬化深さは 0.3 mm であった。一方、第 3 章において化合物層が形成する  $K_N=1.2$  で処理した場合、全硬化深さ 0.3 mm を達成する窒化時間は 7.2 ks である。このことから、ガス窒化した SACM645 鋼において、853 K で 0.3 mm の全硬化深さで比較した場合、化合物層レス制御するときの窒化速度は、化合物層が形成するときの窒化速度と比べると約 1/4 と極めて遅い。

Lehrer 図の活用は鋼の表面が雰囲気との窒化ポテンシャルと平衡とみなせる場合のみ適用可能であり、表面が非平衡状態であれば適用することはできない。特に式(5.1)で示される様に、炉内の水素分圧が高い化合物層レス制御の条件では鋼材表面との窒化反応も遅く、化合物層形成領域の窒化ポテンシャルでガス窒化するよりも平衡状態に達するまで長い時間を要するものと推察される。一方、 $K_N$ が高くなれば窒化反応を早くすることが可能であるが、Lehrer 図上で $\alpha$ 単相域を超えれば化合物層の形成が懸念される。しかし、Lehrer 図上で $\alpha$ 単相域を超えても表面窒素濃度が化合物層を形成しない範囲となる処理時間に調整すれば、化合物層レスを達成した上で、より効率的なガス窒化処理が可能となるものと考えられる。そこで、SACM645 鋼において化合物層レスが達成され、全硬化深さ 0.3 mm 得られる 853 K $\times$ 28.8 ks $\times$  $K_N=0.1$  よりもさらに短時間の窒化時間が  $K_N$  を調整することで可能であるか検討した。実験方法は、5.2.4 項で示された計算手法を用いて窒化時間と  $K_N$  を変えたときの化合物層の形成領域と未形成領域を調査し、化合物層レスで全硬化深さ 0.3 mm が達成される最も窒化時間の短い条件が存在するか確認することで行った。この結果、 $K_N=0.4$  で約 10.8 ks の処理を行うことによって、化合物層レスで、かつ 853 K $\times$ 28.8 ks $\times$  $K_N=0.1$  と同じ全硬化深さが得られることが計算で確認され、853 K $\times$ 10.8 ks $\times$  $K_N=0.4$  実験結果とよく一致することが確認された。以上のことから、化合物層形成領域においても、化合物層の形成前に処理時間を止めてやれば化合物層が形成することなく、かつガス窒化処理時間の短縮につながる事が明らかとなった。



#### 4.5 結言

第2～4章での結果を応用し、合金鋼のLehrer図を活用した $\gamma'$ 単相化と化合物層レス制御における硬さ分布の予測が可能であるか、SCM435鋼とSACM645鋼について検証した。また、任意の $\gamma'$ 単相化合物層の厚さや化合物層レスにおける拡散層深さを従来の純鉄のLehrer図を参考にした処理条件よりも短時間で形成可能なプロセスについて検討した。以下に結論を示す。

(1) 窒化処理中の脱炭を考慮し、Fe-1.2%Cr-0.05mass%C で組成近似した計算 Lehrer 図から 853K でガス窒化処理した SCM435 鋼の  $\gamma'$ 単相域が予測可能であった。

(2) SCM435 鋼を用いた 853 K で 1 段目を  $K_N=0.2 \times 3.6$  ks, 2 段目を  $K_N=1.2 \times 7.2$  ks , また 3 段目を  $K_N=0.3 \times 0.6$  ks とした 3 段雰囲気ガス窒化処理を行い,  $\gamma'$ 単相化した化合物層に対して, 厚さ約 23  $\mu\text{m}$  を形成させることが可能であった。また, この 3 段雰囲気ガス窒化した SCM435 鋼の回転曲げ試験の疲労強度は, 853 K $\times$ 7.2 ks  $K_N=0.3$  で約 10  $\mu\text{m}$  厚さの $\gamma'$ 単相化合物層を形成させた条件より約 5%疲労限が向上した。

(3) 純鉄の Lehrer 図から, 化合物層が形成されない 853 K $\times$  $K_N=0.1$  でガス窒化した SACM645 鋼における拡散層硬さ分布の測定値と本計算手法はよく一致した。また, 化合物層レスで全硬化深さ 0.3 mm が得られる 853 K $\times$ 28.8 ks $\times$  $K_N=0.1$  の条件よりも化合物層生成領域である 853 K $\times$  $K_N=0.4$  において化合物層が形成前しない 10.8 ks までのガス窒化処理で全硬化深さ 0.3 mm が得られることが計算と実験から明らかとなり, ガス窒化処理時間を約半分以下に短縮することが可能であった。

## 参考文献

- [1] 平岡泰, 石田暁丈, 渡邊陽一 : 熱処理, 55 (2015) p.1-3.
- [2] 平岡泰, 渡邊陽一 : 熱処理, 55 (2015) pp.7-11.
- [3] 磯川憲二, 渡辺敏幸, 加藤哲男 : 日本金属学会第 81 回講演大会前刷集, (1977) p.237.
- [4] 藤木榮 : 日本金属学会第 82 回春季講演大会概要集, (1978) p.7.
- [5] 前川恵一, 村上敦, 橋村雅之, 鎗田博, 渡辺崇則 : Honda R&D Technical Review, 22 (2010) pp.63-69.
- [6] 石田暁丈, 平岡泰, 渡邊陽一, 岡田圭亮 : 日本熱処理技術協会第 80 回秋季講演大会概要集, (2015) p.13-14.
- [7] E.Lehrer: Zeitschrift für Elektrochemie, 36 (1930) pp.383-392.
- [8] H.J. Grabke: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 72 (1968) pp.533-541.
- [9] S.-L.Chen, S.Daniel, F.Zhang, Y.A.Chang, X.-Y.Yan, F.-Y.Xie, R.Schmid-Fetzer and W.A.Oates: CALPHAD, 26 (2002) p.175.
- [10] CompuThermLLC: website, <http://www.compu-therm.com/>

## 第6章 総括

本論文は、鋼に対する表面硬化処理のひとつであるガス窒化処理において、低合金鋼における窒化特性予測技術開発を目的とし、拡散層の硬さ分布予測と表面相構造予測それぞれの技術確立を行い、一連の研究成果をまとめたものである。表面相構造予測手法に関する研究では、CALPHAD 法による合金鋼の Lehrer 図計算結果と実処理結果との関係を明らかにし、計算 Lehrer 図を低合金鋼に適用する指針を示した。拡散層の硬さ分布予測手法に関する研究では、合金窒化物の体積率を計算できる核生成-成長型の計算モデルと、求めた窒素濃度から硬さを換算する実験式を用いることで、低合金鋼の硬さ分布が精度よく予測できることを示した。さらに、これら計算技術を応用して $\gamma'$ 単相化合物層や化合物層レスといった工業的ニーズの高い窒化組織の実現を、純鉄の Lehrer 図を利用した従来処理法よりも短時間化可能なプロセスとして提案した。

以下にこれらの結果をまとめる。

第1章では本研究の背景と目的および研究の構成を示した。

第2章では、低合金鋼への Lehrer 図適用手法を確立することを目的に、主要合金元素、炭素、シリコン、マンガン、ニッケル、クロム、モリブデン、バナジウム、アルミが、 $\gamma'$ 相や $\epsilon$ 相の相安定性に及ぼす影響を CALPHAD 法による合金鋼の Lehrer 図計算を行い、 $\epsilon$ 相や $\gamma'$ 相の相安定性に対する置換型元素の影響は、炭素の影響と比べると少なく、実用精度上ほとんど無視できるほどであることを明らかにした。また、 $\epsilon$ 相の安定性に影響が大きい炭素の影響について、実際に炭素量の異なる低合金鋼を用いた系統的なガス窒化処理実験を行い、ガス窒化処理中の脱炭現象により母材炭素量の影響によらず、いずれの鋼種も低炭素側の Lehrer 図で近似して予測できることを明らかにした。

第3章では、低合金鋼における拡散層硬さと窒素濃度の関係を明らかにすることを目的とし、2つの代表的なクロム含有低合金鋼 SCM435 鋼と DIN-31CrMoV9 鋼、またクロムとアルミが複合添加された窒化鋼 SACM645 鋼の3鋼種に対してガス窒化処理を行い、拡散層の硬さと窒素濃度にはいずれの鋼種も温度毎に線形の関係を持つことを明らかに

した。また、この結果を用いて硬さと窒素濃度の関係をアレニウス型の実験式として導出した。最後に、硬さと窒素濃度の関係が成立する条件について、DIN-31CrMoV9 鋼の 813K でガス窒化処理した結果を用いて、拡散層中に析出した CrN での転位のバイパス機構を伴う分散強化によって考察した。その結果、析出物の平均粒子径サイズが 20nm 以下、また析出物の総体積率が数%以下であれば線形の関係となることを明らかとした。

第4章では、合金窒化物の体積のみ求めることが可能な窒化拡散層の核生成－成長型の計算モデルについて、拡張体積を CrN や AlN の核生成と成長を考慮した JMAK 式の応用モデルとして構築し、3章で求めた窒素濃度と硬さの関係式を利用して硬さ分布の計算手法を確立した。次に、ガス窒化処理した SCM435 鋼と 31CrMoV9 鋼、また SACM645 鋼の3鋼種の硬さ分布測定結果と計算結果との比較を行い、実験結果と計算結果はよく一致することを示し、確立した計算モデルが実用上適用可能であることを述べた。また、過去に報告されている過剰窒素モデルを本計算へも取込むことにより一部の鋼種については予測精度が向上すること、また鋼中炭素の影響についてはガス窒化処理中の脱炭により拡散層中の炭素量が減少するため、計算精度におよぼす鋼中炭素の影響は小さいことを示唆した。さらに過去の計算モデルとの比較も行い、確立した計算モデルの精度が従来のモデルよりも高いことを示した。

第5章では、第2～4章での結果を応用して得られた以下の成果について述べる。一つは、 $\gamma'$  単相化プロセスにおいて、その化合物層厚さを短時間で厚膜化するプロセスである。 $\gamma'$  単相化合物層の厚膜化は化合物層を形成しない低 $K_N$ の処理を行った後、高 $K_N$ の $\epsilon$ 単相域へ雰囲気を変えて、最後に $\gamma'$ 単相域の低 $K_N$ へつなぐ3段雰囲気ガス窒化処理であり、合金鋼のLehrer図を利用する。このガス窒化処理は、化合物層を形成しない低 $K_N$ の処理によって表面の炭素濃度の調整と共に窒化拡散層を成長させる1段目と $\epsilon$ 単相化合物層の速い層成長速度を利用した2段目、また $\epsilon$ 相から $\gamma'$ 単相化へ相変態させる3段目の窒化プロセスで構成される。この3段雰囲気によりガス窒化処理したSCM435鋼は、単一 $K_N$ 雰囲気行う1段ガス窒化処理材よりも同じ窒化時間で高い回転曲げ疲労強度が得られることが示された。次に開発した技術は化合物層レスにおいて、その拡散層厚さを短時間で実現するプロセスである。このプロセスでは化合物層の形成が非平衡過程で形成されることを考慮し、従来Lehrer図中の化合物

層未形成領域( $\alpha$ 相域)で行われていた処理を,化合物層形成領域において行うことを特徴とする. ガス窒化処理条件は, 化合物層の形成有無の判定と硬さ分布が同時に求められる本研究の予測技術を用いることで, 任意の拡散層深さに対して, 窒化効率の高い処理時間を設定することが可能である. このことは, 853 Kでガス窒化処理したSACM645鋼において, 硬化深さ0.3mmを達成する窒化時間が, Lehrer図中の化合物層未形成領域( $\alpha$ 相域)の $K_N$ で行うよりも半分以下の窒化時間で実現可能な $K_N$ があることを計算結果と共に実験結果からも示された.

以上の様に本研究では雰囲気制御型ガス窒化処理を窒化組織制御の点から効率的に運用する手段として, 低合金鋼における表面相構造予測手法と拡散層硬さ分布予測手法を確立した. 本計算手法が活用されることによって, 窒化部品のさらなる高疲労強度化と, これまで窒化が適用できなかった機械部品への適用拡大に大きな貢献をすることが期待される.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり終始、懇切丁寧なご指導を頂いた、横浜国立大学 大学院工学研究院教授 梅澤修 博士に心より深謝いたします。また本論文の執筆にあたり、有益なご意見を多数賜りました、横浜国立大学 大学院工学研究院教授 福富洋志 博士、同教授 川井謙一 博士、同教授 廣澤渉一 博士、同准教授 長谷川誠 博士に深い感謝の意を表します。さらに、研究を進める上で最も身近な立場から多くのご意見、ご指導を頂いた パーカー熱処理工業株式会社 渡邊陽一 博士に心から感謝致します。

窒化处理材の回転曲げ疲労試験データ解析に関して貴重なご意見を頂き、また EPMA による炭素濃度分析に関しましては神奈川産業技術センター 機械・材料技術部 高木眞一 博士に多大なるご協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

実験の遂行にあたり相田祐一氏、石田暁丈氏、仲澤亮氏、森田謙三氏には惜しめない協力を頂きました。ここに心からの感謝の意を表します。また梅澤研究室の皆様とは、ほとんど同じ時間を過ごせませんでした。研究室の一員として快く受け入れて頂き、また少ない時間でしたが学内にいるときは親切にいろいろと声を掛けて頂き感謝致しております。さらに、社会人過程入学のご許可を頂き、また全面的に協力して頂いたパーカー熱処理工業株式会社の皆様には大変感謝しております。

最後に、陰ながら支えてくれた妻と頑張る元気をくれた息子に感謝致します。