

ガス窒化処理したクロム含有低合金鋼の 拡散層硬さに及ぼす窒化温度と合金成分の影響

平岡 泰¹ 渡邊陽一¹ 梅澤 修²

¹パーカー熱処理工業株式会社技術本部技術研究所

²横浜国立大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 4 (2016), pp. 253-258
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Nitriding Temperature and Compositions on Diffusion Layer's Hardness in Gas Nitrided Low Alloy Steel Containing Chromium

Yasushi Hiraoka¹, Youichi Watanabe¹ and Osamu Umezawa²

¹Parker Netsusyori Kogyo Co. Ltd., Kawasaki 210-0822

²Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240-8501

Low alloy steels containing chromium, JIS-SCM435, DIN-31CrMoV9 and JIS-SACM645, were gas-nitrided at 773 K, 813 K and 853 K under several nitriding potentials, where the compound layer was generated at almost the beginning of the nitriding. Their hardness profiles and nitrogen distributions were characterized in the nitrogen diffusion layer. A linear relationship between the hardness increased, ΔHV , and nitrogen content in the diffusion layer was detected at each nitriding temperature in the steels. Their linear constants K were given by the Arrhenius type equation as a function of nitriding temperature in the steels. The hardness increased in the diffusion layer was demonstrated by the Orowan bypass mechanism for CrN platelets in DIN-31CrMoV9. The linear relationship in low alloy steels can be represented when the total volume fraction of precipitates such as CrN and AlN is less than several percent and their average particle size is less than 20 nm. [doi:10.2320/jinstmet.J2015066]

(Received November 5, 2015; Accepted December 21, 2015; Published March 25, 2016)

Keywords: gas nitriding, hardness profile, diffusion layer, nitrogen content, low alloy steel

1. 緒 言

自動車部品をはじめとして多くの機械部品に適用されているガス窒化処理は、Fe-N系の共析変態点以下の温度で処理され、浸炭や高周波焼入れなどにおける焼入れを伴わないため、熱処理ひずみが小さい表面硬化処理である。ガス窒化処理された鋼の表面には、化合物層と呼ばれる γ' 相(Fe₄N)や ϵ 相(Fe₂₋₃N)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¹⁾。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²⁾。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³⁾により、化合物層厚さ予測モデルはYang

ら⁴⁾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⁵⁻⁷⁾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^{8,9)}。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¹⁰⁻¹³⁾、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。

2. 実験方法

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 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 2 The gas-nitriding conditions in the present study.

Temperature, T/K	Time, t/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

Table 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 $\phi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 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 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 773~853 K¹⁾ の範囲で, 773, 813, 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 $K_N (= P_{\text{NH}_3}/P_{\text{H}_2}^{3/2} : P_i$ 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.

2.2 窒化層断面の解析

ガス窒化処理後, $\phi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 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 に示す標準試料を用いた検量線法により

Table 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 ¹⁴⁾
S45C 2.0 mass%Si	0.226	Nitrided 20 μm 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 ¹⁴⁾
S45C 3.0 mass%Cr	0.743	Nitrided 20 μm foil for 3 mass%Cr added S45C steel at 813 K for 72 ks under $K_N = 0.1$
SACM645	1.120	Nitrided 20 μm foil for SACM645 steel at 813 K for 72 ks under $K_N = 0.1$

行った.

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡組織

Table 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. 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 μm ~10 μm 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. 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 μm (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 μm 以上化合物層界面と離れていることを確認した.

3.2 硬さ分布

Table 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. 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. 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 1050HV), 次に 31CrMoV9 鋼であり(約 800HV), そして最も硬化量が小さいのが SCM435 鋼(約 680HV)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. 2

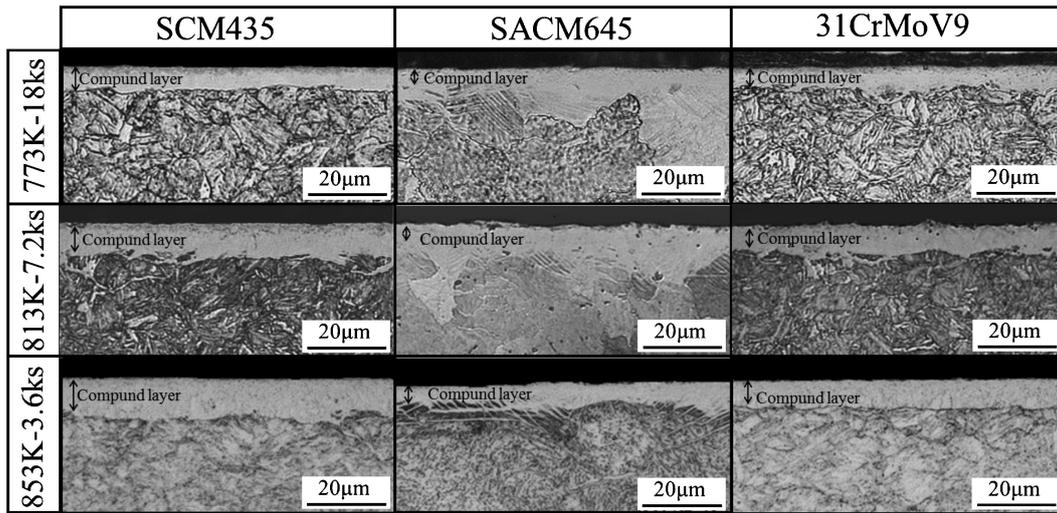


Fig. 1 Microstructures near the surface of gas-nitrided steels in the cross section.

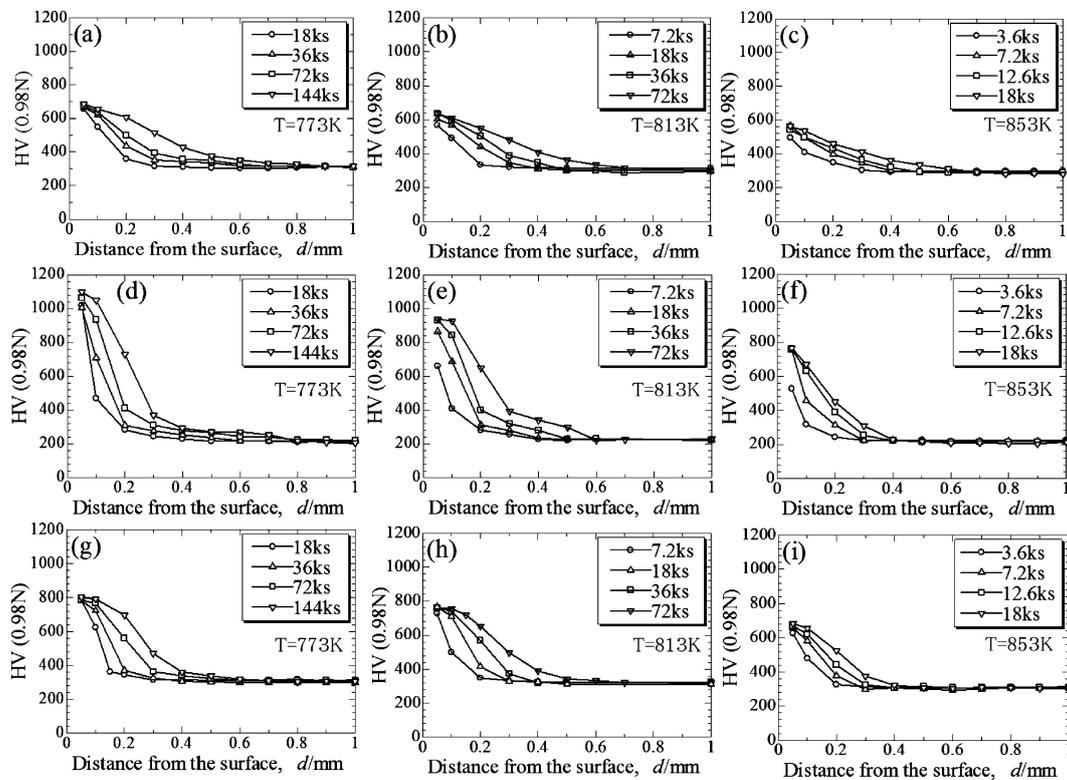


Fig. 2 Hardness profiles in the diffusion layer of (a)–(c) SCM435, (d)–(f) SACM645 and (g)–(i) 31CrMoV9 nitrided at 773 K, 813 K and 853 K.

(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ており^{2,15,16)}、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 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 ΔHV 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 に示す。ここで、 ΔHV 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. 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 $0.94 < |r| < 0.99$

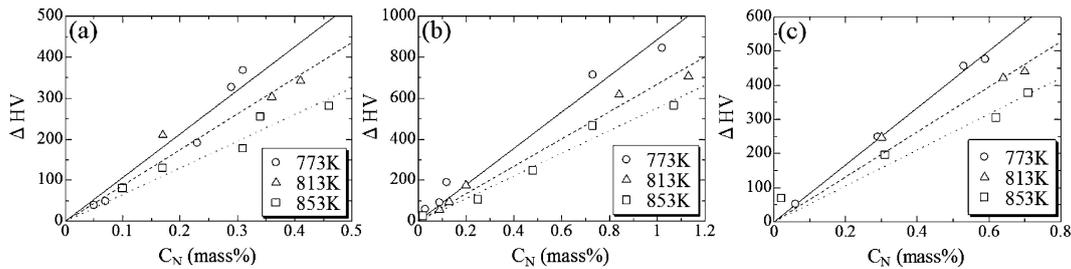


Fig. 3 Relationship between increase of hardness (ΔHV) and nitrogen concentration (C_N) in the diffusion layer of (a) SCM435, (b) SACM645 and (c) 31CrMoV9.

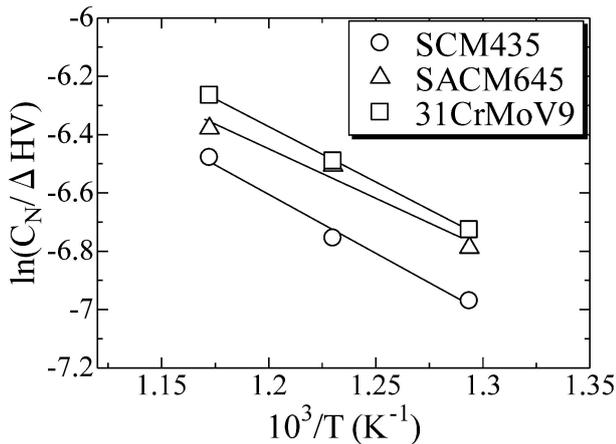


Fig. 4 Relationship between $\ln(C_N/\Delta HV)$ and $1/T$ of the steels gas-nitrided at 773 K, 813 K and 853 K.

の範囲にあり、窒素濃度と ΔHV の相関性は十分高いと言える。

次に、Fig. 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. 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(1)~(3)として得た。

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

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

$$K_H^{\text{31CrMoV9}} = 1.627 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{3797}{T}\right) \quad (3)$$

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⁶⁾。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 623~473 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¹⁷⁾。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 CrN¹⁷⁾ および AlN¹⁷⁾ 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¹⁸⁾ は 823 K-57.6 ks でプラズマ窒化処理した 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¹⁹⁾ 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 のガス軟窒化処理を行い、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²⁰⁾ 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²⁰⁾。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ると考えられる。

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^{5,6)}、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²⁰⁾。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²¹⁾を用いる。

$$\Delta \tau_y = 0.84 \left(\frac{1.2Gb}{2\pi L} \right) \ln \left(\frac{d}{2b} \right) \quad (4)$$

ここで、 G はマトリクスの剛性率で $G = 83100$ MPa, また b ($= 0.25$ 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 θ とすると、式(5)で表される⁶⁾。

$$L = (2f \sin \theta / \pi r t)^{-1/2} \quad (5)$$

CrN は母相 [100] 面上に析出し¹⁸⁾、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⁶⁾。

次に、式(4)~(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 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 炭化物の存在も報告され^{18,22)}、硬化に寄与する CrN の体積減少が懸念される。Tomio ら¹⁸⁾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、 ΔHV (= 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³⁾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. 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

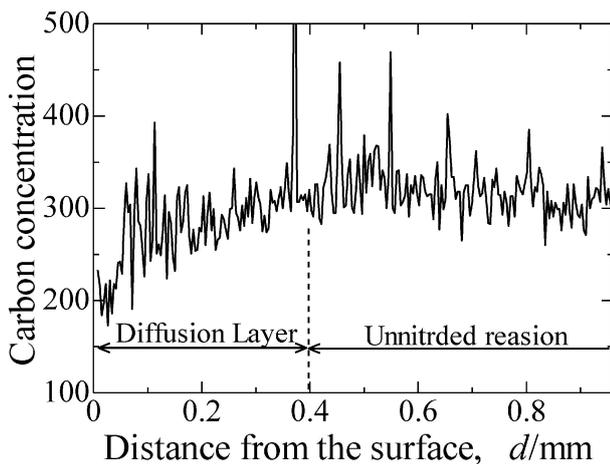


Fig. 5 Carbon concentration profile for 31CrMoV9 steel gas-nitrided at 823 K for 36 ks under $K_N = 3.0 \text{ atm}^{-1/2}$.

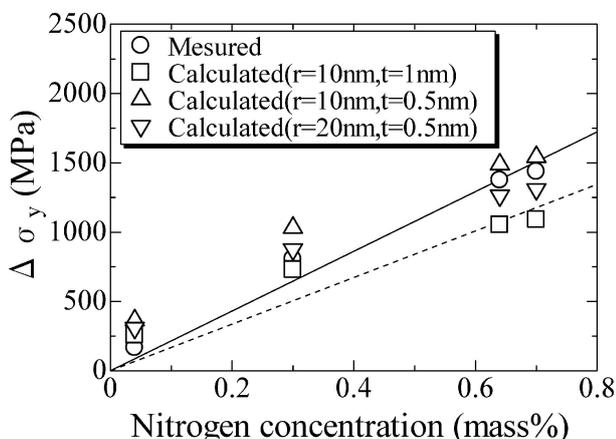


Fig. 6 Relationship between the increase of yield stress ($\Delta\sigma_y$) and the nitrogen concentration in the diffusion layer of the 31CrMoV9 nitrided at 813 K for 36 ks. Deviation from solid and dashed lines is of correlation coefficients with 0.98 and 0.94, respectively.

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. 6 に従来の報告^{18,19)}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. 6 における $r=10 \text{ nm}$, $t=1 \text{ nm}$ の場合の計算結果 (Fig. 6 中□) は、Yokoi ら¹⁹⁾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 $\Delta\sigma_y$ には線形性が認められ、実測値 (Fig. 6 中○) の傾きに近い。Yokoi ら¹⁹⁾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. 6 中△)。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¹⁸⁾。そこで、仮に平均粒子径を $r=20 \text{ nm}$ とした場合についても図中に▽で示した。平均粒子径 20 nm でも線形性が保たれている。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が、Fig. 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。つまり、窒素濃度が高くなるほど相関係数は小さくなるが、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 10~20 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 ΔHV の間に線形関係が成立する。また、 ΔHV 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(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 ΔHV 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(c) の結果と誤差約 5% 未満であり、 ΔHV 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 7.2~72 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 10~20 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、 ΔHV 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

ガス窒化処理した 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処理温度と鋼種の影響を明らかにするため、773, 813 および 853 K の各温度でガス窒化処理した 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 ΔHV (= 拡散層中の硬さ - 窒化処理後の心部硬さ) 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。

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

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

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

(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 ΔHV 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。 ΔHV 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。

文 献

1) E. J. Mittemeijer: *Steel Heat treating Fundamentals and*

- Processes*, (ASM Handbook, 4A, 2013) 620.
- 2) N. Ishikawa, T. Shiraga, K. Sato, M. Ishiguro, H. Kabasawa and Y. Kuwahara: *TETSU-TO-HAGANE* **82**(1996) 66-71.
- 3) Y. Hiraoka and Y. Watanabe: *Japan Soc. of Heat Treatment* **55** (2015) 7-11.
- 4) M. Yang and R. D. Sisson Jr.: *J. Mater. Eng. Perform.* (2013) 1892-1898.
- 5) N. Syta, S. Klinaku and F. Aliaj: *Res. J. Appl. Sci.* **5**(2010) 444-450.
- 6) K. Kusumi, T. Senuma, M. Sugiyama, M. Suehiro and M. Nozaki: *NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT* **91**(2005) 78-85.
- 7) Y. Tomio, G. Miyamoto and T. Furuhashi: *CAMP-ISIJ* **21** (2008) 367-368.
- 8) K. Inoue and Y. Matsumura: *DENKI-SEIKO* **75**(2004) 11-18.
- 9) A. Amano, T. Sakakibara and M. Wakita: *Trans. Jpn. Soc. Spring Eng.* **49**(2004) 15-19.
- 10) R. E. Schacherl, P. C. J. Graat, E. J. Mittemeijer: *Metal. Mater. Trans. A* **35A**(2004) 3387-3398.
- 11) J.-D. Kamminga and G. C. A. M. Janssen: *Surf. Coat Technol.* **200**(2006) 5896-5901.
- 12) K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Suzuki: *Acta Mater.* **53**(2005) 2563-2579.
- 13) Y. Sun and T. Bell: *Mater. Sci. Eng.* **A224**(1997) 33-47.
- 14) The Japan Iron and Steel Federation; website, <http://www.jisf.or.jp/business/standard/jss/>, (cited 2015-8-31).
- 15) Y. Miwa, S. Shibata, K. Okazaki, K. Aihara and S. Kanbara: *J. Japan Inst. Metals* **31**(1992) 339-341.
- 16) K. Isogawa and T. Watanabe: *J. Japan Inst.* **18**(1979) 214-215.
- 17) Y. Hiraoka, Y. Watanabe and O. Umezawa: *European Conference on Heat Treatment and 21st IFHTSE Congress*, ed. by H.-W. Zoch, R. Schneider and T. Lübben, (Munich, Germany, 2014), pp. 119-126.
- 18) Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Ohishi, K. Hono, G. Miyamoto and T. Furuhashi: *Metall. Mat. Trans. A* **45A** (2014) 239-249.
- 19) N. Yokoi, Y. Hiraoka and K. Inoue: *DENKI-SEIKO* **78**(2007) 315-322.
- 20) G. Miyamoto, Y. Tomio, S. Suetsugu and T. Furuhashi: *Japan Soc. of Heat Treatment* **51**(2011) 128-133.
- 21) T. Gladman: *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, (The Institute of Materials, London, 1997) pp. 47-56.
- 22) S. Mridha and D. H. Jack: *Metal Sci.* **16**(1982) 398-404.