

ガス窒化処理したクロム含有低合金鋼における 拡散層硬さ分布予測の実用モデル

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. 259-267
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Practical Model to Predict Diffusion Layer's Hardness Profile 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

A model to predict the diffusion layer's hardness profile in gas-nitrided low alloy steels such as JIS-SCM435, DIN-31CrMoV9 and JIS-SACM645 was successfully developed taking into account the following considerations. The diffusion of dissolved nitrogen in the surface boundary was given as the nitrogen flux, which can be determined by either the nitriding potential or thermo-equilibrium between α -Fe and γ' -nitride after the formation of the compound layer. The kinetics of CrN and AlN precipitations was characterized as the K_p concerned with nucleation and diffusion of Cr or Al and the parabolic rate constant χ concerned with the growth of disc-shaped CrN and AlN. K_H was defined as a proportional constant between the increase in hardness and the nitrogen concentration. K_p and the solubility product K_{CrN} for CrN were fitted well using the numerical model and the hardness profiles. K_H was experimentally determined by using the hardness and nitrogen concentration in the diffusion layer. Then, the numerical results showed good agreement with the experimental ones. In SACM645 especially, a more accurate calculation was demonstrated taking into account immobile excess nitrogen in the CrN and AlN. [doi:10.2320/jinstmet.J2015067]

(Received November 5, 2015; Accepted December 24, 2015; Published March 25, 2016)

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

1. 緒 言

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ることから熱ひずみが小さく、また変態ひずみを伴わないため、浸炭や高周波焼入れといった他の表面硬化処理と比べ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を事前に予測可能であれば多くの試作低減に寄与する。

これまで、低合金鋼の化合物層の厚さや相構造を予測する実用的な手法は確立されているが、拡散層の硬さ分布を予測する実用的な手法は確立されていない³⁾。すなわち、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その大半であるものの⁴⁻⁶⁾、ガス窒化処理した低合金鋼の硬さ分布を予測するには至っていない。また、個々の析出粒子を時間ごと、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、Sun⁷⁾やSchercher^{ら8)}の溶解度積を用いたモデル、Kammiga^{ら9)}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10)}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が懸念される。さらに得られた窒素濃度分布の計算結果から硬さ分布を求めることができない。

そこで、著者らは、Cr含有低合金鋼に対する拡散層硬さと窒素濃度の関係について実験的検証を行い、実用的な窒化温度と時間範囲内において、鋼種毎、窒化温度毎に拡散層硬さを窒素濃度との線形関係式で近似可能であることを導いた³⁾。本研究では、この関係式を用いた拡散層硬さ分布の計算手法確立を目的とし、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の構築を行った。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。

2. 実験方法

2.1 拡散層の硬さ分布予測

2.1.1 固溶窒素濃度分布

α -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。

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \quad (1)$$

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 α -Fe 中における窒素の拡散係数¹¹⁾であり、窒素濃度依存性はないものとする⁷⁾。さらに、表面の境界条件として、式(2)を用いる¹²⁾。

$$J_N = \beta(C_{eq} - C_s) \quad (2)$$

ここで、 β は反応速度定数であり、式(3)で示される¹³⁾。

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

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 Pandat¹⁴⁾と熱力学データベース PanFe8¹⁵⁾を用いて各鋼種の Lehrer 図を計算し¹⁶⁾、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 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 γ' 相と α 相における α 相側の平衡濃度を与える式(4)¹⁷⁾を用い、いずれの鋼種についても近似した。

$$C_{N0} = 12.3 \exp\left(-\frac{4176}{T}\right) \quad [\text{mass}\%] \quad (4)$$

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。

2.1.2 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(5)により求める¹⁸⁾。

$$X(x, t) = 1 - \exp(-V_{ex}/V_{eq}) \quad (5)$$

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 $I(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$)とする。

(3) 鋼中における CrN および AlN の析出は、 α 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¹⁹⁾。そこで、析出物の形態は円盤状(厚さ δ)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(6)で与えられるものとする²⁰⁾。

$$r = \chi(t - \tau)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 τ は潜伏時間、 χ 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(7)²⁰⁾を用いる。

$$\chi \approx (2D)^{1/2} \frac{(\bar{C} - C^{\alpha\beta})^{1/2}}{(C^{\beta\alpha} - \bar{C})^{1/2}} \quad (7)$$

D は Cr または Al の拡散係数、 \bar{C} は母相 α 相中における Cr および Al の平均固溶濃度、 $C^{\alpha\beta}$ は β 相(CrN または AlN)と α 相界面における α 相側の Cr または Al 濃度、 $C^{\beta\alpha}$ は β 相と α 相界面における β 相側の Cr または Al 濃度である。また、差分法により Δx 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 β 相の形成以外は母相に固溶の状態とする。

(5) β 相と α 相界面では Δt ごと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(8)⁴⁾、式(9)²¹⁾の溶解度積に従い、時刻 t における固溶窒素から計算される Cr または Al 濃度で与える。

$$\log[\text{Cr}\%][\text{N}\%] = 0.39 - \frac{2686}{T} \quad (8)$$

$$\log[\text{Al}\%][\text{N}\%] = 1.69 - \frac{8296}{T} \quad (9)$$

ただし、これまで Cr 含有低合金鋼などにおけるモデル計算では CrN の溶解度積を定まった値で用いていない^{7,8,22)}ことから、式(10)を定義し、 K_{CrN} を実験値より求めるパラメータとして扱う。

$$K_{CrN} = [\text{Cr}\%][\text{N}\%] \quad (10)$$

以上、(1)~(6)の仮定に基づき、 β 相の拡張体積を計算した結果を式(11)として示す。

$$V_{ex} = \pi \delta V_0 I D \frac{\bar{C} - C^{\alpha\beta}}{C^{\beta\alpha} - \bar{C}} t^2 \quad (11)$$

Table 1 Nitrogen concentration in the steel's surface calculated by CALPHAD method for the nitriding conditions in the target of calculations (Table 3).

Temperature T/K	Nitriding Potential $K_N/\text{atm}^{-1/2}$	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

一方、 V_{eq} は式(12)で表される。

$$V_{eq} = V_0 f_\theta \quad (12)$$

ここで、 V_0 は材料全体の体積、 f_θ は平衡状態における全生成相中における β 相の割合である。よって、式(5)に式(11)および式(12)を代入すると、 β 相析出における $X(x, t)$ は式(13)で与えられる。

$$X(x, t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_P \bar{C} - C^{\alpha\beta}}{f_\theta C^{\beta\alpha} - \bar{C}} t^2\right) \quad (13)$$

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(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。

2.1.3 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 [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(14)で記述する。

$$C_N = K_H \cdot \Delta HV \quad (14)$$

ここで、 K_H は比例定数であり、Hiraoka らの実験結果より示された次式より与える³⁾。

$$K_H^{SCM435} = 1.720 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{4037}{T}\right) \quad (15)$$

$$K_H^{SACM645} = 9.277 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{3392}{T}\right) \quad (16)$$

$$K_H^{31CrMoV9} = 1.627 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{3797}{T}\right) \quad (17)$$

2.2 窒化拡散層における硬さ分布予測

2.1.1~2.1.3 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. 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、 Δt ごと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(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(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)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(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 ($= V_{rp}$) を用いて $V_{rp}/V_{eq} = A$ とし、式(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 Δt ごとに析出計算を行うために設定される仮想時間であり、 Δt ごと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(13)より計算することが可能であ

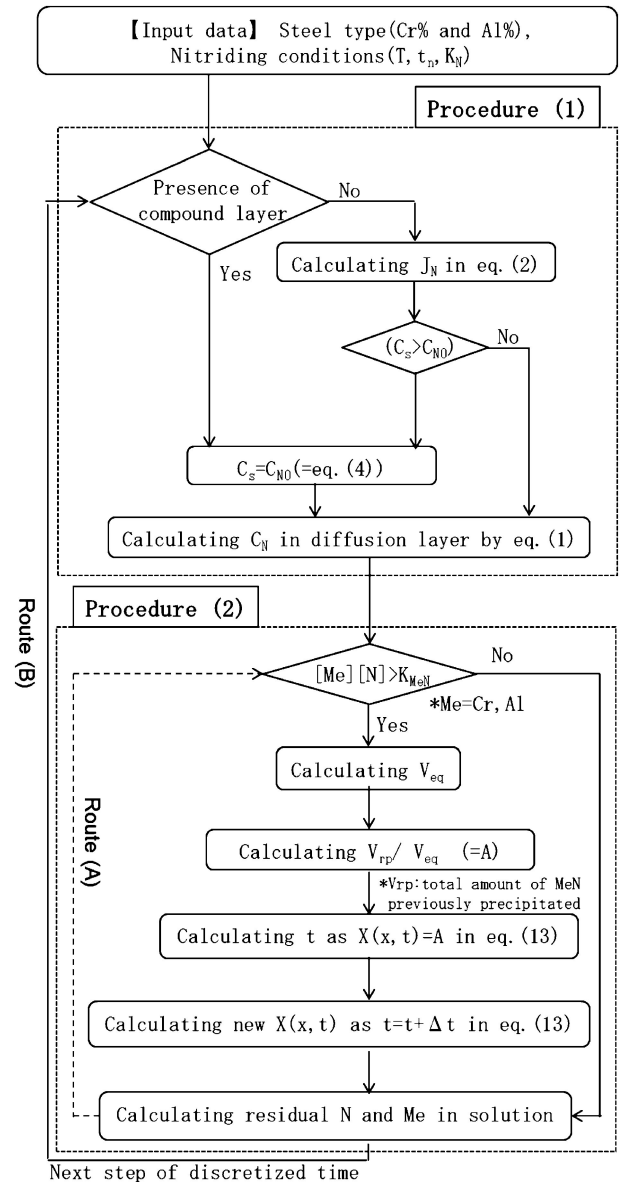


Fig. 1 Flow chart showing the calculation of nitrogen concentration-depth profile in diffusion layer of specimen.

り、この仮想時間 $t_i + \Delta t$ を式(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(13)における f_θ 、 \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 Δt ごとに変化することから、式(13)を Δt ごと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、引き続き Route (A) から Me = Cr とし、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(14)から硬さへ変換し、拡散層全体の硬さ分布を求める。

3. 実験結果

硬さ分布の計算を行うには、式(10)と式(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 Table 2 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)と 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 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を用いた³⁾。

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. 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(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. 3 に示す。813 K-36 ks- $K_N=3.0$ における実測値³⁾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 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 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. 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. 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. 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. 3 の結果よりも実

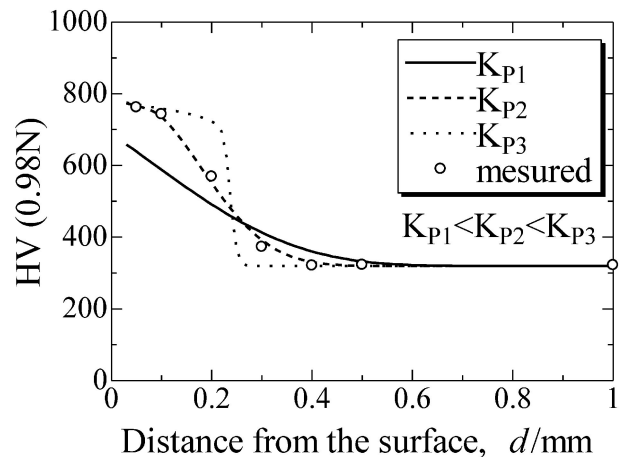


Fig. 2 Influence of the K_P in equation (13) on the estimated hardness profile in the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K for 36 ks. Open plots indicate experimental data.³⁾

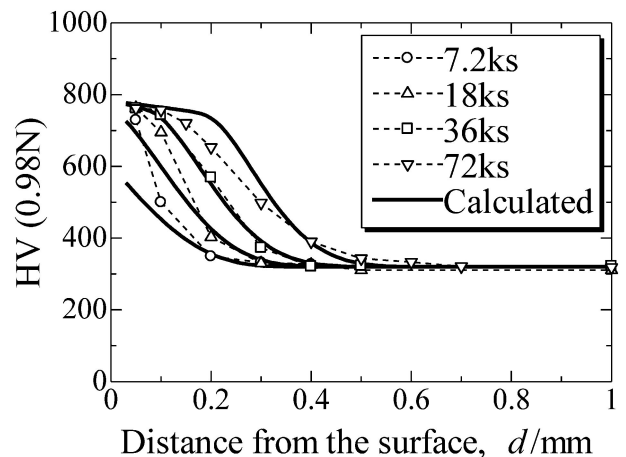


Fig. 3 Estimated hardness profiles of the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K applying K_{P2} and K_{CrN1} . Open plots indicate experimental data.³⁾

Table 2 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 The gas-nitriding conditions in the present study.

Temperature T/K	Time t/ks	Nitriding Potential $K_N/atm^{-1/2}$
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

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証した。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 に、計算結果を Fig. 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。

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⁸⁾やマールエージング鋼²²⁾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。

4.1 Si や Mn など窒化物形成元素の影響

Table 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はほぼ同等であり、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¹⁹⁾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 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

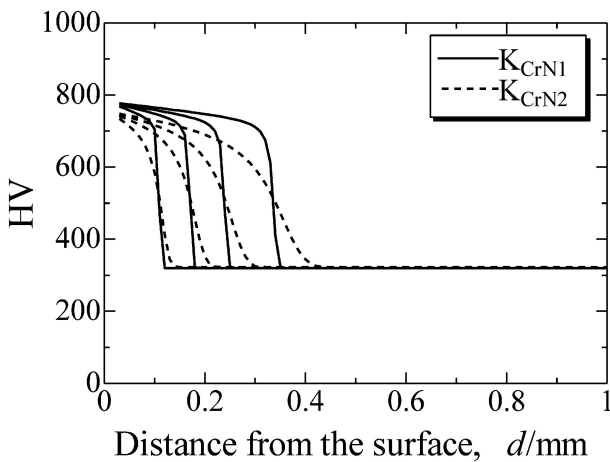


Fig. 4 Effect of the parameter K_{CrN} on the estimated hardness profiles of the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K.

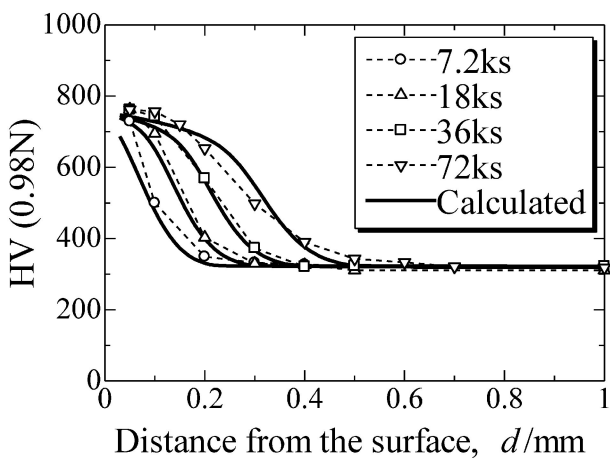


Fig. 5 Multiple effect of the parameters K_{CrN} and K_P on the estimated hardness profiles of the 31CrMoV9 gas-nitrided at 813 K.

Table 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

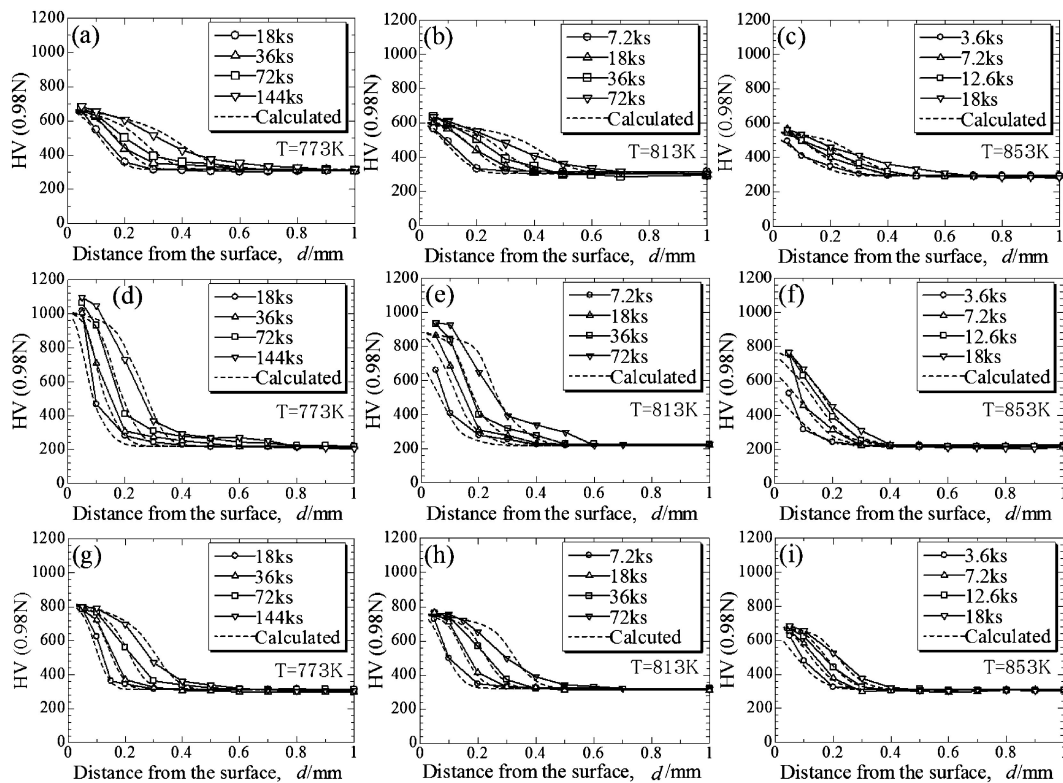


Fig. 6 Estimated hardness profiles in the diffusion layer of (a)-(c) SCM435, (d)-(f) SACM645 and (g)-(i) 31CrMoV9. Open plots indicate experimental data.³⁾

Table 5 Estimated contents of nitrogen bonded as Si_3N_4 ²³⁾, Mn_3N_2 ¹⁹⁾, CrN ¹⁹⁾, Mo_2N ²⁴⁾, VN ²⁵⁾ and AlN ¹⁹⁾

Steels	Si_3N_4	Mn_3N_2	CrN	Mo_2N	VN	AlN
SCM435	0.14	0.13	0.31	0.01	—	—
SACM645	0.19	0.05	0.39	0.01	—	0.50
31CrMoV9	0.17	0.10	0.61	0.01	0.03	—

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. 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。

4.2 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 MeNn 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²⁶⁾。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 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⁸⁾。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. 6 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³⁾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. 6 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 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. 7 に示す。Fig. 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. 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 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クス格子ひずみに起因しており⁸⁾、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 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 6 Nitrogen concentration at the 0.05 mm in depth of the steels gas-nitrided³⁾ and the estimated contents of nitrogen.

Steels	Nitriding temperature	Nitrogen concentration (mass%)		
		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

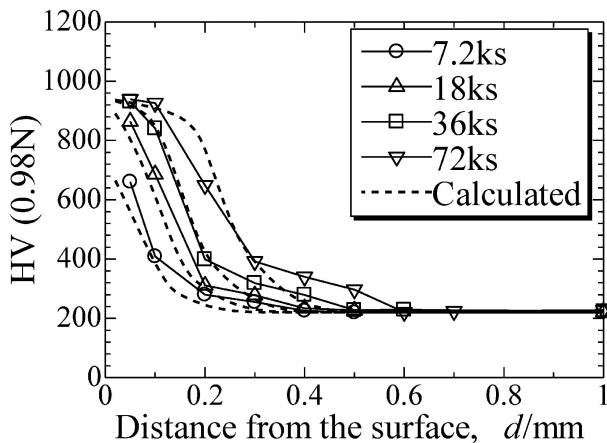
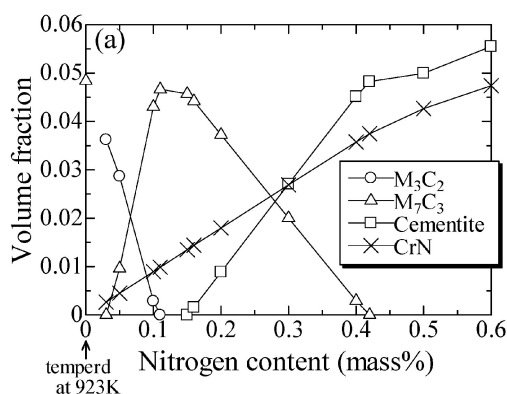


Fig. 7 Estimated hardness profiles considering excess nitrogen ($CrN_{1.1} + AlN_{1.1}$) in the diffusion layer of the 31CrMoV9 nitrided at 813 K. Open plots indicate experimental data.³⁾



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. 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 M_3C_2 、 M_7C_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事ができる。窒化前の 923 K における焼戻し時には、 M_7C_3 炭化物と母相 (α -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、 $M_7C_3 \rightarrow M_3C_2 \rightarrow M_7C_3 \rightarrow$ 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. 8(b) は、Fig. 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

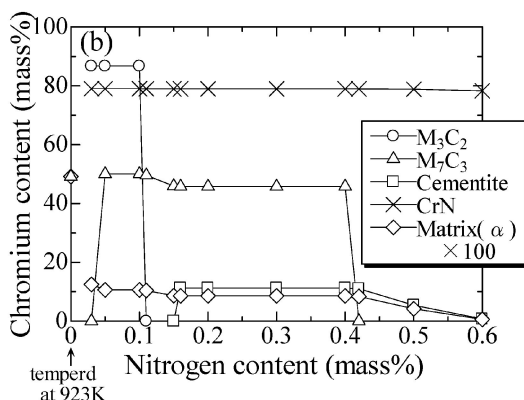


Fig. 8 The calculated volume fraction (a) and chromium content (b) in the phases of 31CrMoV9 steel at 773 K as the increase of nitrogen content.

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(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、窒化処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²⁷⁾。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^{19,28)}。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 形成挙動に関して別モデルを適用し、区別する必要がある。一方で、Fig. 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 過去の計算モデルとの比較

緒言に記述したように、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⁸⁾ と Murakami ら¹⁰⁾ 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⁹⁾、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、4.2 項の結果から過剰窒素の効果のみがみられなかった 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(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。

$$\frac{\partial v(t, x)}{\partial t} = K [C_N(t, x) \cdot C_{Cr}(t, x)]^n \quad (18)$$

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 N 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. 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. 9(a)) と比較すると、Fig. 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. 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

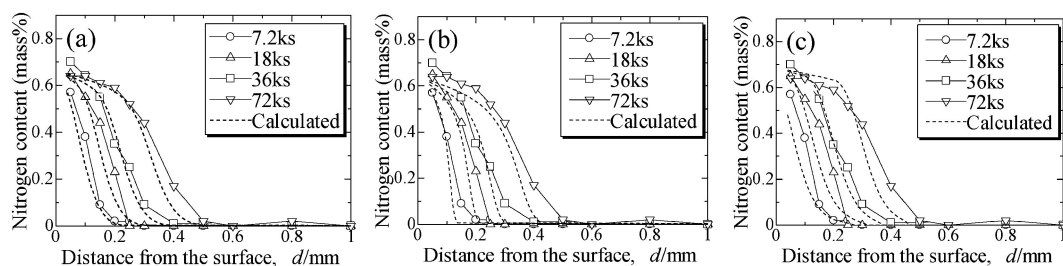


Fig. 9 Nitrogen concentration profiles for 31CrMoV9 steel gas-nitrided at 813 K under $KN = 3.0$ as the distance from the surface. The dashed lines indicate the calculated profiles by (a) the present model, (b) Schacherl's model⁸⁾ and (c) Murakami's model.¹⁰⁾ Open plots indicate experimental data.

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(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 でガス窒化処理された 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。

5. 結 言

ガス窒化処理した 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, 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。

文 献

- 1) E. J. Mittemeijer: *Steel Heat treating Fundamentals and Processes*, (ASM Handbook, 4A, 2013) pp. 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, Y. Watanabe and O. Umezawa: J. Japan Inst. Metals, to be submitted.
- 4) N. Syla, S. Klinaku and F. Aliaj: Res. J. Appl. Sci. **5**(2010) 444-450.
- 5) K. Kusumi, T. Senuma, M. Sugiyama, M. Suehiro and M. Nozaki: NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT **91**(2005) 78-85.
- 6) Y. Tomio, G. Miyamoto and T. Furuhashi: CAMP-ISIJ **21**(2008) 367-368.
- 7) Y. Sun and T. Bell: Mater. Sci. Eng. A **224**(1997) 33-47.
- 8) R. E. Schacherl, P. C. J. Graat and E. J. Mittemeijer: Metal. Mater. Trans. A **35A**(2004) 3387-3398.
- 9) J. -D. Kamminga and G. C. A. M. Janssen: Surf. Coat Technol. **200**(2006) 5896-5901.
- 10) K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Suzuki: Acta Mater. **53**(2005) 2563-2579.
- 11) J. D. Fast and M. B. Verrijp: J. Iron Steel Inst. **176**(1954) 24-27.
- 12) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, (Clarendon Press Oxford, 2, 1975) pp. 146.
- 13) H. J. Grabke: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**(1968) 533-541.
- 14) 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) 175-188.
- 15) CompThermLLC; website, <http://www.compu-therm.com/databases.html>, (cited 2013-12-26).
- 16) Y. Hiraoka and Y. Watanabe: Japan Soc. of Heat Treatment. **55**(2015) 7-11.
- 17) A. Marciniak: Surf. Eng. **14**(1985) 283-288.
- 18) T. Nishizawa: Mikuro soshiki no Netsurikigaku, (The Japan Institute of Metals and Materials, 2005) pp. 229-233.
- 19) Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Ohishi, K. Hono, G. Miyamoto and T. Furuhashi: Metal. Mat. Trans. A **45A**(2014) 239-249.
- 20) J. D. Robson and H. K. D. H. Bhadeshia: Mater. Sci. Technol. **13**(1997) 631-639.
- 21) H. Sawamura and T. Mori: TETSU-TO-HAGANE. **41**(1955) 1082-1090.
- 22) H. Selg, S. R. Meka, M. Kachel, R. E. Schacherl, T. Waldenmaier and E. J. Mittemeijer: J. Mater. Sci. **48**(2013) 4321-4335.
- 23) T. Takase, Y. Nakamura and Y. Takada: IMONO. **46**(1974) 415-421.
- 24) H. Selg, E. Bischoff, R. Schacherl, J. Schwarzer and E. J. Mittemeijer: HTM. **66**(2011) 94-99.
- 25) M. Pope, P. Grieveson and K. H. Jack: Scand. J. Met. **2**(1973) 29-34.
- 26) M. A. J. Somers, R. M. Lankreijer and E. J. Mittemeijer: Philos. Mag. A. **59**(1989) 353-366.
- 27) Dieter Liedtke: *Nitriding and Nitrocarburizing on Iron Materials*, (AGNE Gijutsu Center, 2011) pp. 37-49.
- 28) S. Mridha and D. H. Jack: Metal Sci. **16**(1982) 398-404.