

窒化処理鋼表面の構造解析

機械・材料技術部 材料物性チーム 高木 眞一
佐野 明彦
中村 紀夫

プラズマ窒化処理した SPCC, SCM435, SKD11 の各鋼種について、表面近傍の微細構造解析を試みた。表面化合物層は、炭素鋼である SPCC 鋼において立方晶の γ' 相 (Fe_4N) が主体であり、合金鋼である SCM435 鋼, SKD11 鋼では表層側から六方晶の ϵ 相 (Fe_{23}N) と γ' 相の二相構造になっていると推測された。表面化合物層よりも内側の母相では、SPCC 鋼は粗大な針状 γ' 相を生成して硬さの上昇はほとんど認められないが、SCM435, SKD11 鋼では拡散した窒素と Cr, Mo, V など合金元素との微細な窒化物の生成によると推測される著しい硬化が認められた。

キーワード：プラズマ窒化, 拡散, 析出強化,

1 はじめに

神奈川県内には少なくとも9社以上の窒化処理を取り扱う熱処理会社が存在し、全国的にも希少な窒化処理技術の集積地となっている。当センターではこれらの企業の技術支援を目的として、熱処理技術フォーラムを運営している。本稿では本フォーラムにおいて報告した窒化処理鋼表面の構造解析結果について報告する。

2 実験方法

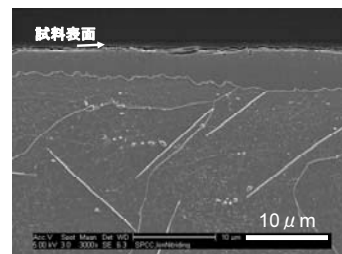
表1に供試材の化学組成を示す。プラズマ窒化処理は、日本電子工業(株)の協力により実施した。表2に各鋼種の窒化処理条件を示す。窒化処理したサンプルは、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線マイクロアナライザー(EPMA)、X線回折装置を用いて、組織の観察と構造解析を実施した。

3 結果

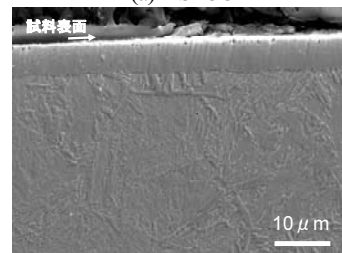
3.1 表面近傍のマイクロ組織

図1に窒化処理した各供試材の表面近傍におけるSEMによる断面組織観察結果を示す。SPCC鋼とSCM435鋼の

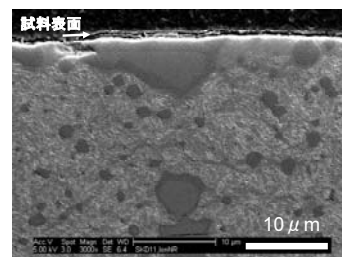
表面には、厚さが $6\mu\text{m}$ 程度の表面化合物層が観察される。SKD11鋼にも表面化合物層が観察されるが厚さは $2\text{--}3\mu\text{m}$ 程度と薄い。SPCC鋼のフェライト母相には針状の析出物が観察される。EPMAによる半定量分析の結果、この針状析出物は γ' 相(Fe_4N)であることが示唆された。一方、SCM435鋼では窒化処理による明瞭な母相の組織変化は認められなかった。SKD11鋼は母相の組織に明瞭な変化は認められないが、表面近傍に存在していた M_7C_3 型粗大炭化物



(a) SPCC



(b) SCM435



(c) SKD11

図1 窒化処理した各鋼種の断面組織

表1 供試材の化学組成

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | 他 |
|--------|-------------|------|------|-------|-------|---------------|-------------|-----------|
| SPCC | 0.044 | 0.03 | 0.19 | 0.011 | 0.012 | — | — | — |
| SCM435 | 0.36 | 0.21 | 0.75 | 0.018 | 0.015 | 0.05 | 1.13 | Ni:0.17 |
| SKD11 | 1.4 -1.6 | <0.4 | <0.6 | <0.03 | <0.03 | 11.0 -13.0 | 0.8 -1.2 | V:0.2-0.5 |

※SKD11鋼はJIS規定範囲 (mass%)

表2 プラズマ窒化処理条件

| | 圧力 (Pa) | $\text{N}_2:\text{H}_2$ 比 | 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 時間 (hr) |
|--------|---------|---------------------------|---------------------------|---------|
| SPCC | 180 | 7:3 | 590 | 3 |
| SCM435 | 260 | 7:3 | 540 | 4 |
| SKD11 | 200 | 7:3 | 480 | 4 |

の周辺部が窒化処理によって変色しており、EPMAによる元素分布測定の結果、炭化物周辺部の炭素が減少して代わりに窒素が濃化していることが判明した。窒化処理によって炭化物が窒化物へと変化しつつあると推測される。

3. 2 X線回折プロファイル

図2に各供試材の窒化処理表面について計測したX線回折プロファイルを示す。表面化合物層の厚さが数 μm 程度あること、フェライト母相のピークが極めて微弱であることから、いずれの供試材の回折ピークもほぼ表面化合物層からの情報で構成されていると判断される。Fe-N系には六方晶の ϵ 相($\text{Fe}_2\text{}_3\text{N}$)と立方晶の γ' 相(Fe_4N)の二種類の窒化物が存在し回折ピークは互いに近接しているものが多い。2 $\theta=47^\circ$ 付近に観察される γ' 相の回折ピークと2 $\theta=38^\circ, 44^\circ, 58^\circ$ および 77° 付近に存在する ϵ 相の回折ピークとが互いに近接していないので、これらの回折ピークから表面化合物層の構成を推測できる。SPCC鋼では γ' 相の回折ピークが明瞭に観察されるが、 ϵ 相の回折ピークはほとんど認められない。したがって、表面化合物層は γ' 相が主体であると推測される。SCM435鋼、SKD11鋼のように合金元素の含有量が多い鋼種になるほど、 γ' 相の回折ピーク強度は減少し、これに替って ϵ 相の回折ピーク強度が相対的に増加していることから、 γ' 相と ϵ 相との二相構造に変化していると推測される。図3にEPMAの線分析により測定した表面からの窒素分布プロファイルを示す。表面化合物層では表面から内部に向かって窒素濃度が減少していることから、表面から順に ϵ 相、 γ' 相の層状構造を有していると推測している。

3. 3 硬さ分布

図4に各供試材の表面からの硬さ分布を示す。SPCC鋼は表面化合物層の最表面で約HV450程度の硬さを示すものの、表面化合物直下ですでに窒化処理前の母相と同等の硬さにまで軟化している。つまり、窒化処理によって母相は全く硬化していない。この原因は、拡散した窒素が母相にはほとんど固溶せず、硬化に寄与しない粗大な針状窒化物となって析出したためと考えられる。なお、EPMAによる組成分析の結果、この針状窒化物は γ' 相であると推測された。

合金鋼であるSCM435鋼とSKD11鋼は表面化合物層の硬さがSPCC材と比較して著しく高くなり、SKD11鋼ではHV1400程度にまで硬化している。表面化合物層の硬さは化合物の種類(γ' 相、 ϵ 相)や化合物層中の化学組成に依存すると推測される。合金鋼において ϵ 相が形成されることが硬化の一因と推測されるが、この点についてはさらに詳細な調査が必要である。合金鋼では母相の硬さも著しく増加している。図3のEPMAによる線分析結果によれば、SPCC鋼では拡散した窒素が母相に固溶している様子は認

められず、粗大な針状の γ' 相に対応して高い窒素濃度を示すのみであるが、SCM435鋼やSKD11鋼のような合金鋼では、表面近傍の母相に窒素が濃化しており、これが図4の硬さ分布と良い相関を有していることがわかる。母相の硬化は拡散した窒素がCr, Mo, Vなどの合金元素と微細な窒化物を形成することによる析出強化であると考えている。

4 まとめ

表面化合物層は、炭素鋼であるSPCC鋼において γ' 相(Fe_4N)が主体であり、合金鋼であるSCM435鋼、SKD11鋼では表層側から ϵ 相($\text{Fe}_2\text{}_3\text{N}$)と γ' 相の二相構造になっていると推測された。表面化合物層よりも内側の母相では、SPCC鋼は粗大な針状 γ' 相を生成して硬さの上昇はほとんど認められないが、SCM435、SKD11鋼では拡散した窒素とCr, Mo, Vなど合金元素との微細な窒化物の生成によると推測される著しい硬化が認められた。

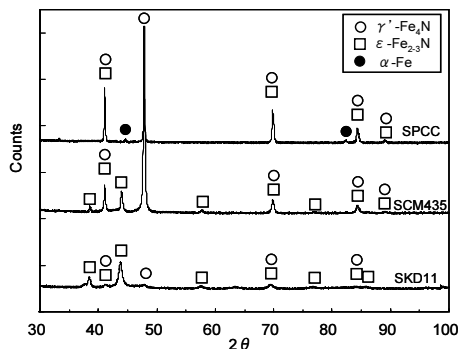


図2 窒化処理した各供試材のX線回折プロファイル

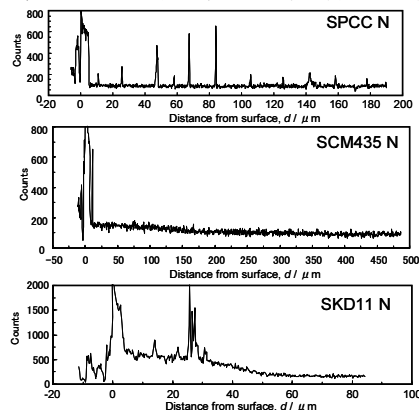


図3 各供試材の表面からの窒素分布

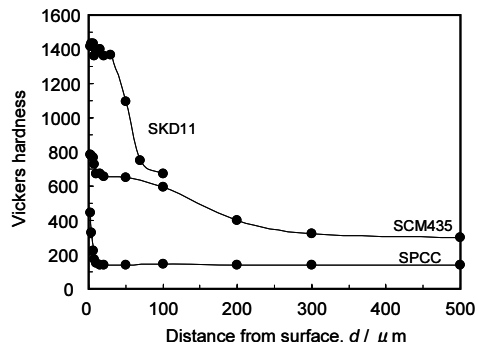


図4 窒化処理した各供試材の表面からの硬さ分布