

Ti添加鋼の短時間窒化における硬化挙動と強化機構

Nitriding Behavior and Strengthening Mechanism of Ti Added Steels in a Rapid Nitriding Process

楠見和久^{*(1)} 瀬沼武秀^{*(2)} 杉山昌章^{*(3)} 末広正芳^{*(4)}
 Kazuhisa KUSUMI Takehide SENUMA Masaaki SUGIYAMA Masayoshi SUEHIRO
 野崎雅子^{*(5)}
 Masako NOZAKI

抄 録

自動車外板パネルの軽量化の課題である耐デント性改善のために、鋼板の表層近傍を硬化させることを考え、連続焼鈍にも適用可能な高温、短時間の窒化による表面硬化についての検討を行った。Ti添加極低炭素鋼の冷間圧延板を用い、再結晶焼鈍後に窒化処理を行い、硬度分布と析出物観察を行った。その結果、硬化は表面近傍のみで生じ、その到達硬度はTi添加量に比例し、硬化層厚さは窒化時間と雰囲気中のNH₃濃度に比例することがわかった。また、透過電子顕微鏡を用いた薄膜観察の結果、直径10nm程度で厚みが数原子層程度の板状の析出物が観察され、これらはTi-NもしくはTi、Nを含むクラスターであると考えられた。窒化挙動はTiNの析出を考慮したNの拡散モデルを用いた考察を行った。その結果、鋼中に進入したNは直ちにTiNとして析出し、過飽和のNが内側に拡散することが示され、実験結果と良い一致を示した。また、表層の強度上昇についても考察し、その主な強化機構として、TiNもしくはTiとNを含むクラスターによる析出強化が考えられた。

Abstract

The nitriding process is one of the common methods for surface hardening, and consists of heat treatment in a furnace for many hours. The nitriding behavior and strengthening mechanism of Ti added steels in the nitriding process, which is applicable to a high temperature and rapid process such as the continuous annealing of steel strip, were investigated. Cold rolled Ti added steel sheets were annealed for recrystallization and nitrided in electric furnaces. Then the hardness distribution in the cross section was measured. The sheets were hardened only near the surface. The maximum hardness depended on the Ti content, and the thickness of hardened layer depended on the nitriding time and the flow rate of NH₃. Observation by means of electron microscopy showed contrasts due to fine disc particles with a size of 10nm in diameter and several atomic layer in thickness, which were considered to be Ti nitrides or Ti-N clusters. These contrasts were observed only near the surface. This suggests that the hardening is caused by the small particles. The diffusion model of N that considered the precipitation of TiN was used for the simulation of the nitriding behavior. The result showed that N entering into steel immediately precipitates as TiN, then supersaturated N diffuses to the inside. The simulation result agrees with the experiment. The estimation of the amount of strengthening was carried out. It indicated that the strengthening mechanism is mainly the precipitation hardening of TiN that could be Ti nitrides or Ti-N clusters.

1. 緒 言

鋼の表面硬化に用いられる熱処理としては、窒化、浸炭、浸硫などが代表的である。そのなかでも窒化は550℃程度の比較的低温で行うことができ、しかも熱歪みなどの形状劣化が少ないという特徴があるために広く適用されている。窒化処理では表面に鉄窒化物やCr、Al、Ti、Siなどを含む微細窒化物を生成させて表面を硬化し、鋼の耐摩耗性、耐焼付性、耐食性や疲労強度を向上させる¹⁾。窒化法は塩浴軟窒化法、ガス軟窒化法やイオン窒化法などがあり、熱処

理炉にて長時間行われるのが一般的である。また、通常行われる窒化処理は成品に施されるのが一般的で鋼帯の状態で行われることは皆無である。

著者らは最近の自動車用鋼板の高強度化の要請より自動車用外板の高機能化を検討し、鋼帯を連続焼鈍ラインで短時間窒化処理することにより表層を硬化させ、降伏強度を大きく高めることなく耐デント性を向上させる技術を検討した。デントとは人力や飛び石などで自動車の外板パネルに生じるくぼみであり²⁾、通常耐デント性を向上させるためには降伏強度の向上がはかられる。しかし、降伏強

*⁽¹⁾ 八幡技術研究部 主任研究員
 北九州市戸畑区飛幡町1番1号 〒804-8501 TEL:(093)872-2577

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 部長

*⁽³⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員

*⁽⁴⁾ 鉄鋼研究所 マネージャー

*⁽⁵⁾ (株)日鐵テクノリサーチ テクニカルサービス事業部

度の上昇に伴い成形性は劣化し、特に面歪みなどの不具合が顕在化する。そこで、窒化処理により表層のみを強化して曲げ剛性を増加させることにより、鋼板全体の強度上昇を抑えて耐デント性を向上させることを考えた。

連続焼鈍中の高温、短時間の表層改質処理としてはBH性ならびに二次加工性の向上をねらった浸炭処理の挙動について報告されているものの³⁾、窒化挙動についての報告は皆無である。また、高温・短時間窒化による表層硬化機構についても報告がみられない。そこで、本報では高温・短時間窒化処理における表層の硬度変化より窒化挙動を検討し、その強化機構についても考察したので報告する。

2. 実験方法

本研究では、窒化方法としてはガス窒化を用い、表面近傍の強度上昇に対するTiの影響を検討するために、表1に示すTi添加量を変化させた高純度のTi添加極低炭素鋼を供試鋼として用いた。熱間圧延後に残存して窒化時に有効に働く固溶Ti量(Ti*)は、炭窒化物、硫化物として析出したTi量を全Ti量から引いたものと考えられ、ここでは $Ti^* = 48(N/14 + S/32 + C/12)$ と定義した。インゴットを40 mm厚に粗圧延した後、40 mm厚、160 mm幅、200 mm長さ加工した材料を1150°Cで1時間加熱後、40→24→15→9→7→5→4 mmの圧延スケジュールで熱間圧延を行い、仕上げ温度を900°C、捲取温度を650°Cとして4 mm厚の熱間圧延板を作成した。冷間圧延は圧下率82.5%で行い、0.7 mm厚の冷間圧延板を作製した。また析出物観察には実機にて作成したTi添加極低炭素鋼の冷間圧延板も用いた。その成分を鋼Dとして表1に示す。

再結晶焼鈍と窒化は、二つの隣接した雰囲気制御が可能な電気炉にて行った。再結晶焼鈍は不活性雰囲気(25%N₂+75%H₂, 流速1.25 m/min)中で800°Cで60 s行い、その後、試料を速やかに移動して窒化を行った。窒化雰囲気は前述の不活性雰囲気にNH₃を混合したものをを用いた。Ti添加量の影響については、鋼A, B, Cを用いてTi添加量を0.016, 0.025, 0.046 mass%と変化させ、NH₃の流速を0.05 m/min (NH₃濃度: 3.8%)として温度750°Cにて20, 40 sで行った。NH₃流速(NH₃濃度)の影響については、窒化時間は40 sとし、鋼Cを用いて流速を0.025~0.5 m/min (NH₃濃度: 2.0~28.6%)と変えた実験を行った。再結晶焼鈍と窒化の温度パターンを模式図を図1に示す。

鋼中の窒化量の測定は不活性ガス搬送融解熱伝導法にて行った。表面近傍の断面硬度分布は、荷重10 gfのマイクロピッカースにより測定した。

析出物観察は、電子顕微鏡による抽出レプリカ観察と電解研磨による薄膜観察の双方を行った。試料は鋼C及びDを用いて、NH₃の流速を0.05 m/min (NH₃濃度: 3.8%)として温度750°Cにて40 sで窒化を行ったものをを用いた。電解研磨条件は、酢酸(95%)+過塩素酸(5%)溶液を用いたジェット研磨法である。研磨後にメタノール洗浄を行うが、窒化鋼の特徴として、研磨後にFe₂O₃構造をもつ極薄の表

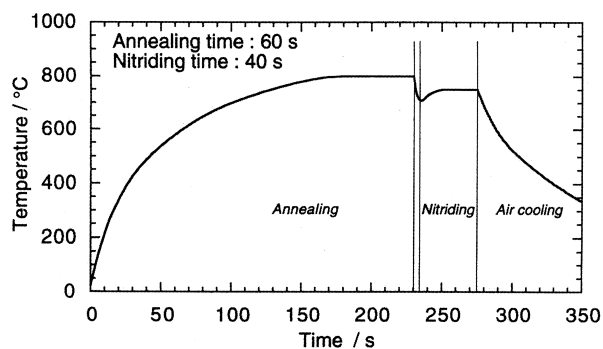


図1 焼鈍および窒化工程における温度パターン
Example of heat pattern in annealing and nitriding process

層酸化皮膜が形成されることが判ったので、電子回折図形の解析にはこの点を考慮して行った。使用した電子顕微鏡は日本電子製JEM-200CXと電界放射型電子銃を備えた日立製作所製HF-2000である。また、光学顕微鏡により組織観察を行った。

3. 実験結果

3.1 表層硬度に及ぼすTi添加量、窒化時間、窒化雰囲気の影響
鋼A, B, Cを用いて、Ti添加量の影響と窒化時間の影響を検討した。すべての試料において金属組織はポリゴナルフェライトとなり、粒径は粒度番号で8~8.5となった。図2, 3にそれぞれ窒化時間20 s, 40 sにおける表面近傍の断面硬度上昇量 ΔHV の分布を示す。鋼Aでは硬化量は少なく窒化時間に対する影響も小さかった。これに対して、鋼B, Cは鋼Aと比較して硬化量が大きく表面近傍のみが硬化する断面硬度分布を示した。ここで最高硬度は鋼C, B, Aの順となり、Ti量が多いほど最高硬度が高くなった。また、図2と3の

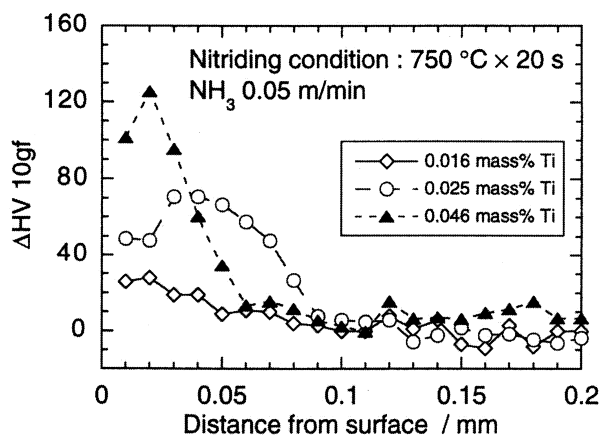


図2 断面硬度分布に及ぼすTi濃度の影響(窒化条件:750°C×20 s, NH₃ 0.05 m/min)
Influence of Ti content on hardness distributions in the cross section of sample (nitriding condition: 750°C×20 s, NH₃ 0.05 m/min)

表1 供試鋼の化学成分
Chemical composition of steels

	C	Mn	P	S	Al	N	Ti	Ti*
A	0.001	0.25	0.014	0.022	0.049	0.002	0.016	-0.028
B	0.001	0.24	0.006	0.006	0.034	0.003	0.025	0.005
C	0.001	0.13	0.006	0.006	0.025	0.003	0.046	0.024
D	0.004	0.15	0.011	0.005	0.067	0.0025	0.060	0.030

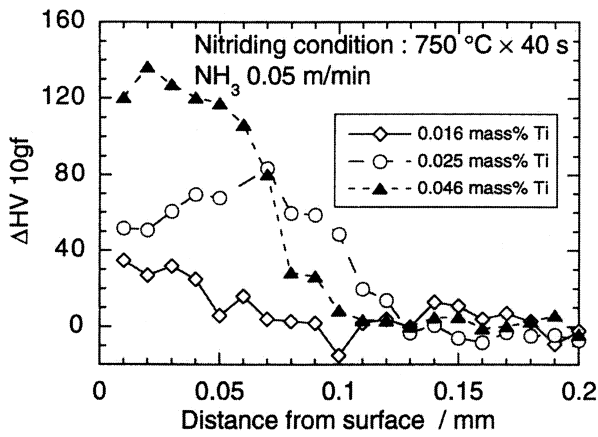


図3 断面硬度分布に及ぼすTi濃度の影響(窒化条件:750°C×40 s, NH₃ 0.05 m/min)

Influence of Ti content on hardness distributions in the cross section of sample (nitriding condition: 750°C×40 s, NH₃ 0.05 m/min)

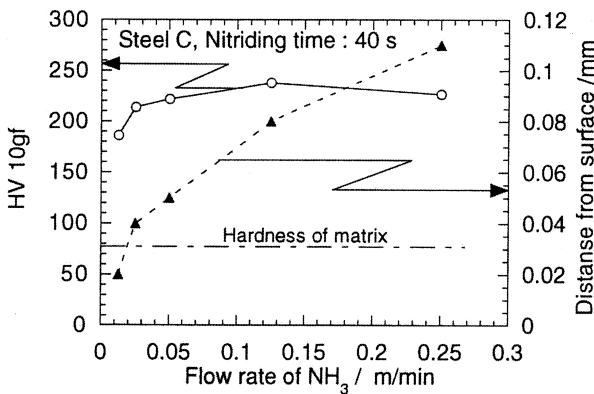


図4 最高硬度、硬化層幅に及ぼすNH₃流量の影響

Influence of flow rate of NH₃ on hardening behavior (maximum hardness and thickness of hardened layer)

比較より窒化時間が長くなると表面近傍の硬化層の幅が増加するものの最高硬度の変化は小さい。

鋼Cを用いてNH₃流速の影響を検討した結果を図4に示す。実線はNの拡散フロントで硬度が急激に低下する直前の硬度、点線は表面からその地点までの距離を示す。硬度はNH₃流量の影響をあまり受けず硬化層幅だけがNH₃流量の増加とともに広がった。

以上より、短時間窒化処理では表面近傍の最高硬度はおもにTi量が支配し、硬化層の幅は窒化時間やNH₃流量という窒化量を支配する要因の影響を大きく受けることが明らかとなった。

3.2 析出物の観察

強化機構検討のために鋼C、及び鋼Dを用いて窒化により生成する析出物観察を行った。

図5に表層と中心層のレプリカ観察の結果を示す。表層、中心層とも0.03~0.2 μm程度の粗大なTiSが観察された。しかしながらその分布密度は低く、かつ表層部のみならず中心部でも存在することから、製造工程中に析出したものであり、窒化による析出現象とは直接関係しない。

次に、電解研磨法で作製した薄膜の内部組織をそれぞれにおいて観察した。中心層ではレプリカ観察で見られたような粗大な析出物が、同様に低密度で存在したが、どの結晶方位から観察してもそれ以外の微細な析出物は存在していなかった。代表例として、入射電

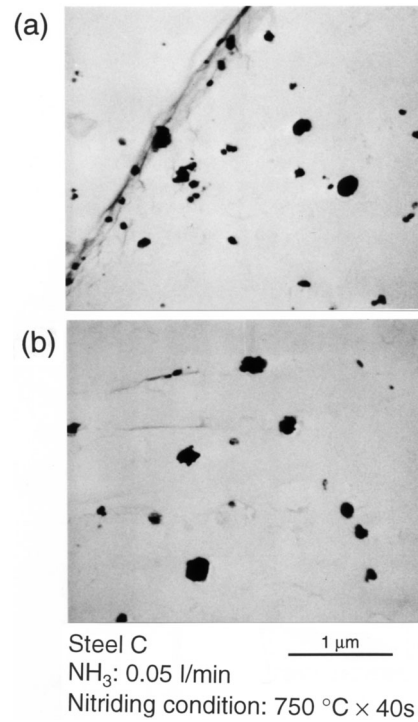


図5 析出物の透過電子顕微鏡によるレプリカ観察結果 (a)表層硬化層、(b)中心層

Transmission electron micrographs of precipitates observed by the replica method. (a) The surface hardened layer and (b) the central layer

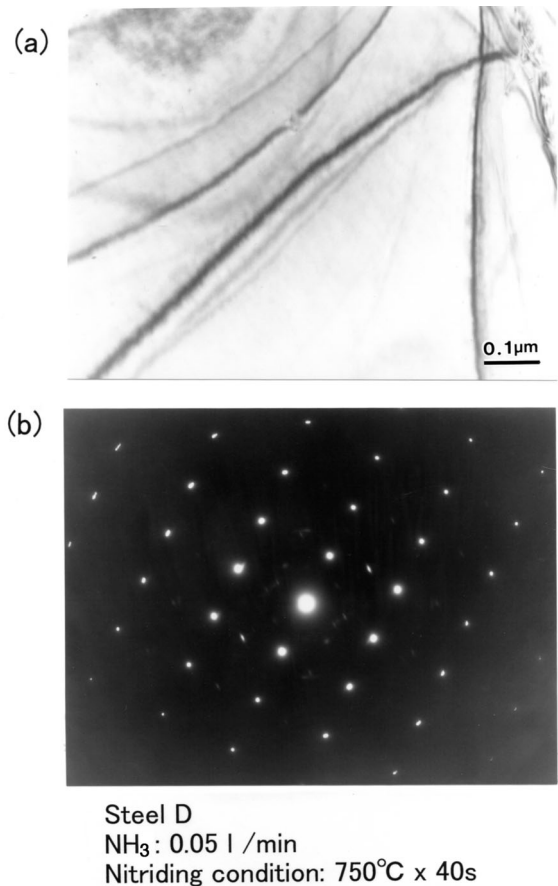


図6 中心部の透過電子顕微鏡による薄膜観察結果 (a)明視野像、(b)電子回折図形

Transmission electron micrographs showing a microstructure in the central part of the sample. (a) Bright field image, (b) Selected area diffraction pattern

子線方向が<110>から撮影した明視野像と電子回折図形を図6に示す。図6(a)の明視野像中のコントラストは、ブラッグ条件に依存したバンド縞であり、通常、何か微細な析出物があればこのような部分により顕著に現れるがここでは見えない。一方、窒化した表層部では、図7に明視野像と電子回折図形を示すが、極微細な板状析出物が存在していることを見出した。これは電子線の入射方向を<001>のように選定し、鉄の{200}面が電子線に対して平行になる時のみ明瞭に観察された。その形態をより詳細に観察するために、同じ方位からの高分解能像観察を行った。

図8に格子像を示す。左右に走る縞は鉄の(110)格子面であり、45度の角度で、(100)と(010)面に載った非常に薄い板状析出物形態であることが判る。図7(b)の電子線回折図形には、<100>方向に延びたストリークが現れているが、この板状析出物の厚さ方向に延びていて、厚みが非常に薄いことを示している。図7、8より、この板状析出物の厚みは数原子層程度であり、その大きさは10 nm程度と見積もった。これらの微細析出物は窒化による表面硬化層にのみ観察されることより、Ti窒化物もしくはTiとNを含む微細なクラスターである可能性があり、この微細析出物あるいはクラスターが形成されたことにより表層が硬化したと考えられる。

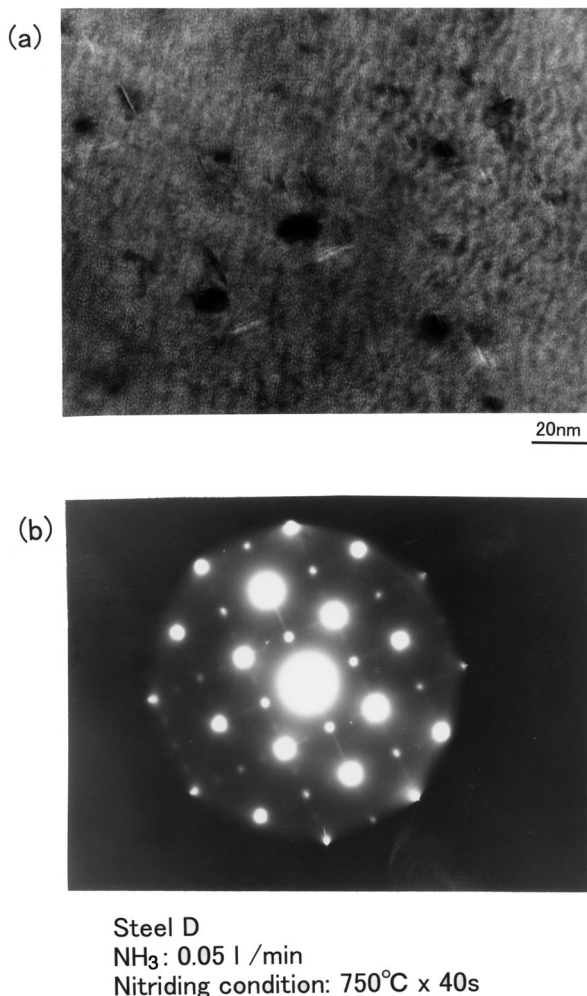
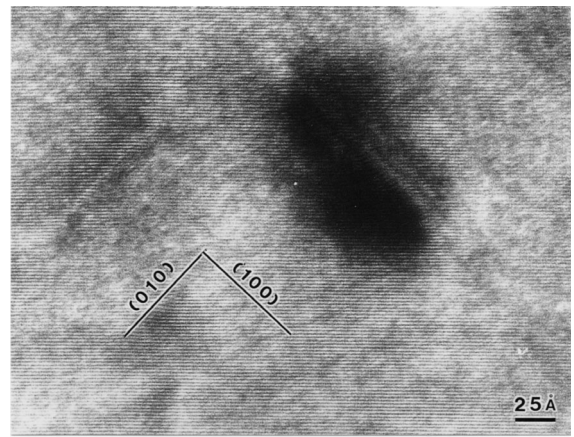


図7 表層硬化層の微細析出物の透過電子顕微鏡による薄膜観察結果 (a) 明視野像、(b) 電子回折図形
Transmission electron micrographs showing fine precipitates observed in the surface hardened layer. (a) Bright field image, (b) Selected area diffraction pattern



Steel D
NH₃: 0.05 l/min
Nitriding condition: 750°C x 40s

図8 板状微細析出物の形態を示す高分解能電子顕微鏡格子像
入射電子線//<001>
High-resolution transmission electron micrograph of lattice image of fine precipitates. Incident electron beam direction is parallel to <001> direction.

4. 考 察

4.1 Ti添加鋼の窒化における窒素の拡散、TiNの析出挙動

実験結果よりTi添加鋼を窒化すると表面近傍のみ硬化することがわかった。また、この表層硬化は微細TiNの析出による可能性が高い。そこで計算により、Nの表面から内部への拡散を考慮したTiNの析出挙動を検討した。計算に用いたモデルは下記的前提条件のもとで構成した。

- (1) 窒化により侵入した窒素はTiNを形成しながら内部に拡散する。
- (2) 窒化物の形成はTiNに限定し、AINの析出は無視する。
- (3) 窒化時にNと結合するTiはTi*を用いる。
- (4) TiNの核生成は古典核生成理論に基づく。
- (5) 核生成、成長とも界面で局所平衡が成り立つと考える。
- (6) TiNの析出はTiの拡散が律速するとし、Nの析出物近傍での分布は活量一定の条件で近似する。
- (7) Nの濃度 C_N はまず、板厚方向を Δx の間隔で n 等分し、差分法で濃度分布を計算する。次にそれぞれの x に注目し、前記の計算で得られた濃度の C_N を Δx の平均濃度とし、TiNの析出を計算する。そして、 C_N からNをTiNを差し引いて、固溶Nの分布を求める。
- (8) 各領域での析出を考える場合、析出物へのTiの流れ込みの計算に必要な析出物界面でのTiの濃度勾配は、直接析出物の周りの濃度分布を算出して求めるのではなく、Zenerの定常解^{3,4)}、

$$\left. \frac{\partial C_{Ti}}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{C_{Ti}^{\infty} - {}^b C_{Ti}}{R} \quad (1)$$

を用いた。ここで R は析出物の半径、 r は析出物の中心からの距離、 ${}^b C_{Ti}$ は析出物/母相界面での母相側のTi濃度である。その際、無限遠方でのTi濃度を示す C_{Ti}^{∞} には Δx の平均 C_{Ti} を用いる。この手法を用いることにより、核生成が随時おこってもミクロ的な濃度分布を考えずに近似的析出量の計算を可能としている。窒素の拡散は以下に示す拡散方程式を解くことにより求める。

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

ここで、 D_N は α 鉄中の窒素の拡散係数、 C_N は窒素濃度、 t は時間である。初期状態としては表面で $C_N = C_{N0}$ 、内部では0とする。ここで C_{N0} は表面での窒素ポテンシャルから決まる濃度を意味する。一方、境界条件は表面で $C_N = C_{N0}$ 、板厚中心部で $dC_N/dx = 0$ とする。

次にTiNの核生成を考える。核生成は古典的核生成理論に基づくとし、下式により核生成頻度 I を求める。潜伏期の取り扱いには赤松らの近似法⁵⁾を適用した。

$$I = (\rho / \alpha^3) D_{Ti}^b x_{Ti} \exp(-\Delta G^* / R_g T) (h_g / h_1) \quad (3)$$

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 / \{3(\Delta G / V_{TiN})^2\}$$

$$\Delta G = 0.5R_g T \log [(a_{x_{Ti}} a_{x_N}) / (b_{x_{Ti}} b_{x_N})]$$

$$h_g = \sqrt{2D_{Ti} t}$$

$$h_1 = r^* [(V_\alpha / V_{TiN})(1 / x_{Ti})]^{1/3}$$

ここで、 ρ は転位密度で $\rho = 1.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 、 α は母相の格子定数、 σ は母相とTiN間の界面エネルギー、 T は温度、 ΔG^* は活性化エネルギー、 ΔG はTiN1mol生成時の化学エネルギー変化、 V_{TiN} はTiNのモル体積、 V_α は鉄のモル体積、 R_g はガス定数(J/mol/K)、 D_{Ti} は鉄中のTiの拡散係数、 $a_{x_{Ti}}$ 、 a_{x_N} は x 内のTiおよびNの平均モル濃度、 $b_{x_{Ti}}$ 、 b_{x_N} はTiNと母相の界面での母相側のモル濃度、 r^* は析出物の臨界核半径を意味する。界面エネルギーは $\sigma = 0.01 \sim 0.3 \text{ J/mol}$ について検討した。これは析出物の大きさにより母相との整合性が変わって界面エネルギーが変化すると考えたためである⁶⁾。

一方、成長は析出物に流れ込んでくるTiの量と析出物の成長との間のmass balanceにより下式で求める。

$$\frac{dR}{dt} [{}^{TiN}y_{Ti} (V_\alpha / V_{TiN}) - b_{x_{Ti}}] = -D_{Ti} (a_{x_{Ti}} - b_{x_{Ti}}) / R \quad (4)$$

ここで、 ${}^{TiN}y_{Ti}$ はTiN中のTiが位置すべき格子位置でのTiの原子分率であり1である。以上の計算で用いた $b_{x_{Ti}}$ 、 b_{x_N} はNの拡散がTiの拡散に比べて著しく速いことを考慮し、N析出物近傍での濃度分布はN活量が場所によらず一定という条件より、Fe-Ti-Nの三元系等温状態図で $a_{x_{Ti}}$ 、 a_{x_N} を通るNの等活量線が溶解度積曲線と交差するTi、Nの成分として求めることが出来る⁷⁾。

計算方法を以下に示す。まず、式(2)を差分法で時間間隔 Δt ($\Delta t < 0.5 \Delta x^2 / D_N$)で解く。析出の計算では時間 Δt 間に新たに核生成した析出物と既存の析出物の成長により消費されたN、Ti量を求め、析出前に存在したTi、Nから差し引き、析出後の固溶N分布を計算した。ここで、計算に用いた鉄中のTi、Nの拡散係数 D_{Ti} 、 D_N ⁸⁾、TiNの溶解度積⁹⁾、Nの活量 a_N ¹⁰⁾をそれぞれ以下に示す。

$$D_{Ti} = 6.8 \times 10^{-3} \exp(-26100 / R_g T) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (5)$$

$$D_N = 1.13 \times 10^{-6} \exp[-83(1 - 14.03/T) / R_g T] \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (6)$$

$$\log [Ti^*][N] = -16750 / T + 5.89 \quad (7)$$

$$\alpha_N = x_N \exp(x_{Ti} W_{TiN} / R_g T) \quad (8)$$

$$W_{TiN} = 483.86 - 1.13 \times 10^{-6} / T$$

以上を用いて、鋼Cの化学成分にて窒化温度を750℃、窒化時間40sの条件にて計算した。表面の窒素濃度は鋼板全体の窒化量から300ppmと推定して用いた。図9に固溶Nの板厚方向分布を示す。比較としてTiNの析出を考慮しない計算結果も併せて示す。また、図10に固溶Tiの板厚方向分布を示す。これらは $\sigma = 0.3 \text{ J/mol}$ の結果で

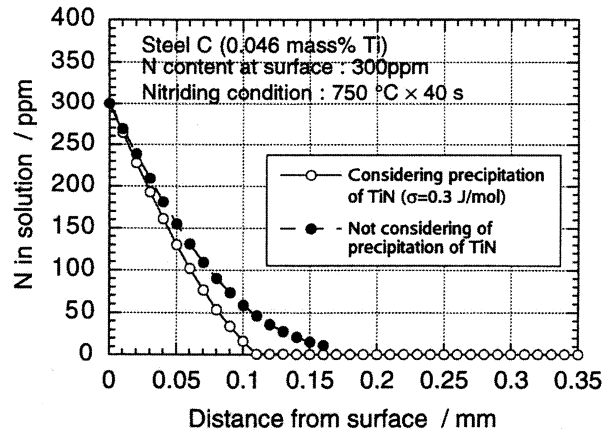


図9 固溶N分布の計算結果
Calculation result showing distributions of solute N

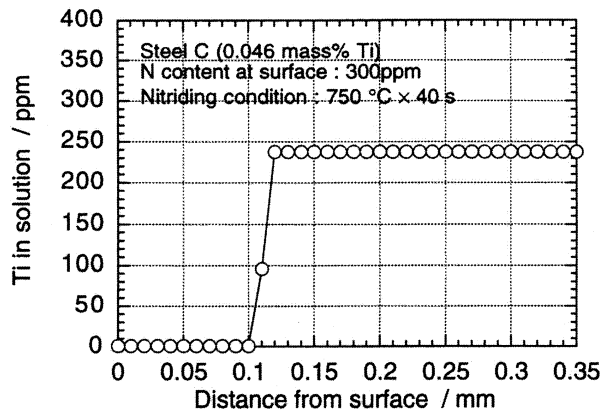


図10 固溶Ti分布の計算結果
Calculation result showing distribution of solute Ti

あるが、 σ を0.01~0.3 J/molと変化させても固溶N、Ti分布にほとんど変化はなかった。これらの結果から表面近傍にTiNが析出し、この析出よりNの内部への拡散が抑制されていることがわかる。固溶Ti濃度は、Nが拡散した場所ではほぼ0となりTiNの析出が飽和しているが、Nが拡散していない場所ではTiNの析出が全く生じておらず、窒素の拡散のフロントで速やかにTiNが析出していることを示唆する。

以上の計算結果は、TiNの析出量はTiの添加量に依存し、窒素が拡散した場所ではTiNの析出はすぐ飽和することを示す。Ti添加鋼を窒化した際の表層強化の主因がTiNによる析出強化であるとする、TiN析出量はTi添加量に依存しており、硬化層の硬度はTi添加量に依存するという実験結果が理解できる。一方、窒素の拡散は時間とともに内部に進むことより、TiNが析出して硬化域が広がることも実験結果の硬化挙動とよい一致を示した。

4.3 窒化による硬化層の強化機構

表層での硬度の上昇機構としては、粒径、加工組織、変態相などのマクロな組織変化を観察していないが、固溶強化ならびに析出強化が関与している可能性が高い。しかし、鋼Cを窒化して全板厚を硬化させた試料について内部摩擦により固溶窒素を測定した結果、固溶窒素量は5ppm程度であり固溶窒素の強化への寄与は比較的小さいことがわかった。したがって、窒化後の表面硬化の主因は析出強化と考えられる。

析出強化による降伏応力の増加については、Ashby-Orowanの式¹¹⁾として、

$$\Delta\tau_y = 0.84(1.2Gb / 2\pi L)1n(d/2b) \quad (9)$$

が示されている。ここで、 $\Delta\tau_y$ は降伏剪断応力の増加量、 G はマトリックスの剛性率で $G=83100 \text{ MPa}$ ¹²⁾、 b はパーガースベクトルで $b=0.25 \text{ nm}$ 、 L は析出物の間隔、 d はすべり面上における粒子断面の平均直径である。

ここで、 L については、 n_s を単位面積当たりのすべり面に交わる粒子数とすると、

$$L = n_s^{-1/2} \quad (10)$$

という関係が示されている。上記の式については今まで析出物形状を球状と考えた場合について求められているが、本研究で観察された析出物は板状であるため、析出物形状が板状である場合について検討した。

まず、半径 r の球状析出物の場合は、 n_s は図11(a)に示されるように、体積 $2r$ 中の粒子数と考えられる。また、単位体積あたりの粒子数 n_v は析出物の体積分率を f とすると、 f は n_v と粒子1個の体積の積で示される。上記から n_v と n_s はそれぞれ、

$$n_v = 3f / 4\pi r^3 \quad (11)$$

$$n_s = 2rn_v = 3f / 2\pi r^2 \quad (12)$$

と示される¹³⁾。

次に析出物が板状の場合について上記の n_v 、 n_s を求める。析出物の半径 r 、厚み t 、すべり面と板面の角度を θ とすると、粒子1個の体積は $\pi r^2 t$ 、また図11(b)に示されるように n_s は体積 $2r \sin \theta$ 中の粒子数と考えられるため、

$$n_v = f / \pi r^2 t \quad (13)$$

$$n_s = 2r \sin \theta n_v = 2f \sin \theta / \pi r t \quad (14)$$

と示される。本実験の場合では析出物は $\{100\}$ 面上に析出し、マトリックスのすべり面は $\{110\}$ 面であるので $\theta = 45^\circ$ である。

また、すべり面上における粒子断面の平均直径 x は、析出物の実際の直径を D とすると、球状析出物の場合は、直径 D の球と同じ体積を持つ高さ X の円筒の直径と考えられ、

$$x = (2/3)^{1/2} D = 0.816D \quad (15)$$

で示される¹⁴⁾。板状析出物の場合の x は、直径 D の円と同じ面積を持つ一辺の長さ D の長方形の他辺の長さと考え、

$$x = (\pi/4)D = 0.785D \quad (16)$$

と求められた。

上記の式を用い、窒化された領域のTiはTiNとして化学量論的に析出すると仮定することにより、TiNの体積分率 f を求めて降伏応力上昇量 $\Delta\sigma_y$ を計算した結果を図12に示す。ここでは $\Delta\sigma_y = 2\Delta\tau_y$ とした。また、析出物サイズは観察結果から直径10 nm、厚み0.3 nmと

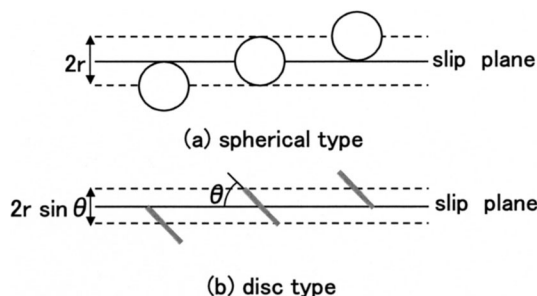


図11 すべり面上の単位面積と交わる粒子数
The number of particles intersected per unit area of slip plane

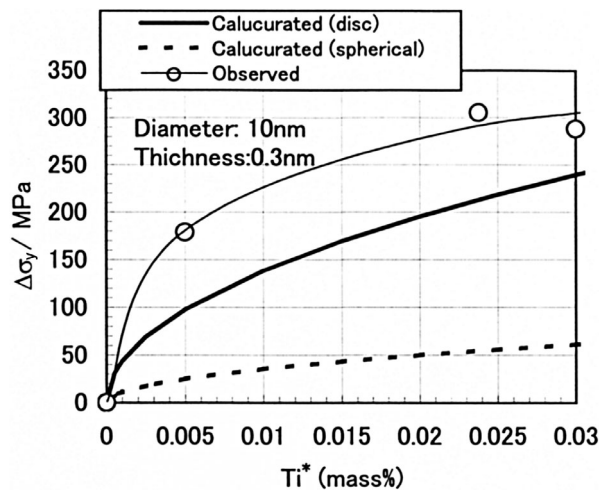


図12 $\Delta\sigma_y$ のTi*依存性における実験と計算の比較
Dependence of $\Delta\sigma_y$ on Ti* content. Comparison of calculated result and values estimated by measured hardness

した。また、実験から推定した強度上昇量を併せて示す。この推定は $Ti^* < 0$ であり、強度上昇にTiが影響していないと考えられる鋼Aの最高硬度を基準とし、硬度の3倍を強度として算出した。計算で求めた強度上昇値は Ti^* とともに上昇しており、実験結果と同様の傾向を示す。また、析出物形状を板状とした場合の方が、実験値に近い値を示すが、絶対的には差が生じた。そこで、その差が生じた原因について以下に考察する。

式(16)は析出物径 X 、体積分率 f の関数である。そこで体積分率 f について考える。Jack¹⁵⁾の報告によれば、Fe-X-N合金(X: Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, W)において、過飽和固溶体からの窒化物の析出はまずGP-zone的なクラスターを生成し、その後、準安定な析出物から安定な析出物に成長することが報告されている。その成長の際に生成するGP-zone的なクラスターはFeの位置にXが置換し、bccの八面体位置にNが存在してXNの組成になっている層があり、そのX原子の上下の八面体位置に窒素が入ったFeNの組成になっている層がある。つまりその全体の組成は Fe_2XN_3 となっている。このクラスターが存在すると考えると、化学量論的には通常のTiNと比較して同量のTiについて3倍の体積分率を示すようになる。この場合には、計算による強化量は前述の計算結果の1.4倍となり実験値に近づく。このように、上記のようなクラスターが一部でも形成されていれば、強化量の計算と実験の差は小さくなることが考えられる。

また、上記のようなクラスターが生成した場合に、母相とコヒーレントに整合析出することが考えられ、その整合ひずみにより強度上昇が大きく生じている可能性も考えられる。

以上より、表面硬化層の強化機構の主要因は析出強化であると考えられるが、その強度上昇量を定量的に検討するためには、微細析出物をより詳細に観察し、その組成比などを明確にする必要がある。

5. 結 言

本報では、Ti添加鋼を用いて短時間窒化による表面硬化を検討し、その表面近傍の硬化層の生成挙動と強化機構について考察した。以下に得られた主な結果を示す。

- (1) Ti添加鋼は短時間窒化することにより表面近傍層を強化することができる。
- (2) 表面近傍の最高硬度はTi添加量により決まり、窒化時間、 NH_3 流量の影響は小さい。一方硬化層幅は窒化時間、 NH_3 流量によって決まる。
- (3) 電子顕微鏡観察より、表層硬化層には $\{100\}$ 面に析出した直径10 nm、厚さが数原子層程度の板状析出物が観察され、Ti窒化物もしくはTiとNを含むクラスターが形成された可能性がある。
- (4) TiNの析出を考慮した鋼中の窒素の拡散モデルにより表面近傍のTiN析出挙動を検討した。その結果から、侵入した窒素は直ちにTiNを形成し、さらにNが侵入し過飽和となると内部に拡散していくと考えられる。
- (5) 表面硬化層の強化機構としては主にTiNの析出強化が考えられるが、Fe-Ti-N clusterの生成により強度上昇している可能性も考えられる。

参照文献

- 1) 日本鉄鋼協会編:鉄鋼便覧VI. 第3版. 東京, 丸善, 1982, p.568
- 2) 三浦正明 ほか:材料とプロセス. 7, 759(1994)
- 3) Zener, C.:J. Appl. Phys. 20, 950(1941)
- 4) Wert, C. et al.:J. Appl. Phys. 21, 5(1950)
- 5) 赤松聡 ほか:鉄と鋼. 75, 993(1989)
- 6) 岡本力 ほか:鉄と鋼. 84, 650(1998)
- 7) 赤松聡 ほか:鉄と鋼. 78, 790(1992)
- 8) 日本金属学会編:金属データブック. 改訂3版. 東京, 丸善, 1993
- 9) Akamatsu, S. et al.:ISIJ Int. 34, 9(1994)
- 10) Haerman, J. et al.:C. R. M. 59, 11(1982)
- 11) Gladman, T.:The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. The institute of materials, London,1997, p.52
- 12) 幸田成泰:改訂 金属物理学序論. 東京, コロナ社, 1973, p.181
- 13) 津崎兼彰:鉄鋼の析出制御メタラジー最前線. 日本鉄鋼協会, 東京, 2001, p.93
- 14) Gladman, T.:The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. The institute of materials, London, 1997, p.43
- 15) Jack, K.:Key Engineering Materials. 86-87, 1(1993)