HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鋼の窒化に於ける温度の影響に就いて
Author(s)	萩原, 巖; 金沢, 正午; 須摩, 三樹
Citation	北海道大學工學部研究報告, 11, 167-184
Issue Date	1954-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40546
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_167-184.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

鋼の窒化に於ける温度の影響に就いて*

萩　原　　巖
金　沢　正　午
須　摩　三　樹

(September 30, 1954)

The Effect of Temperature for Nitriding of Steel

Iwao HAGIWARA
Shōgo KANAZAWA
Miki SUMA

Abstract

The surface hardening of steel by nitriding is a process that was introduced by Adloph Fry.[1] At present, the nitriding by contacting with NH_3 gas is practiced at about 500°～550°C, usualy used the Al-Cr-Mo Steel, Cr-V Steel or Cr-Al Steel.

The reports for the structure change or hardeness disribution when the steel was nitrited at the higher temperature more than 500°～550°C, are unexpectedly little.

We researched about this problem and chief conclusion is next.

(1) At 500°～600°C nitriding, the microstructures were substantly equal. So ε layer depth was approximately equal and diffused to the boundary of γ' layer.

(2) At 650°～750°C nitriding, the new structure was appeared in next layer of γ', This is the utectoid structure of α and γ', and it was confirmed by the quenching from this temperature, atmosphered NH_3.

This structured is so called "Braunite" and its hardness showed nearly constant value for the any nitriding temperature. (650～600, V, H, N)

The hardness of ε layer was decreased by the temperature increasing.

(3) Surface hardness was decreased by temperature increasing, as showed in section hardeness distribution.

(4) The depth case of nitriding was increased by the temperature increasing and this phenomenon suggested that the nitrogen diffusion is increased as a function of temperature, but depth of ε layer is not always concerned with the nitrogen diffusion.

* 昭和 29 年 6 月日本金属学会，日本鉄鋼協会・道支部大会に 1 部発表.

目　　次

〔I〕 緒　　言 …… 2
〔II〕 試料竝に実験方法 …… 2
（1） 試　　料
（2） 窒化装置
（3） NH_3 ガス分解率及び流量
（4） 窒化温度及び時間
（5） 顕微鏡試験及び硬度試験法
〔III〕 実験結果 …… 4
（1） 顕微鏡試験
（2） 硬度試験——(A) 断面硬度 (B) 表面硬度
〔IV〕 総　　括 ……10

〔I〕 緒　　言

鋼の窒化による表面硬化法は 1923 年 Adolph Fry[1] により発表されて以来，多くの研究者により研究されて来た．鋼の窒化とは云うまでもなく，窒素を鋼の表面より侵入せしめ，ここに窒化物を形成せしめて硬化を得る表面硬化法であるが，現在は安定な窒化物形成元素である Al, Cr, V 等を配合した Al-Cr-Mo 鋼，或は Cr-V 鋼等を用いて，その窒化温度は 500°C 前後に於て最高硬度を示す事が知られている．

500°C 以上の温度で窒化した場合，硬度が低下するが，では其れに伴つて，内部組織窒化深度等が如何なる変化を起すかと云う事については二三の実験[2),3),4)]はあるが未だ充分明らかでない．

一方工場等で大型の窒化函を用いて窒化処理を行う場合，温度計に示された温度より鋼材の真の温度の方が相当高い場合が，鋼材の炉内の位置等によつてはかなり起り勝ちであり，実際に吾々もこの事を経験した事がある．

本実験は以上の事にかんがみ，代表的窒化鋼である低 Al-Cr-Mo 鋼を用いて 500°C より高い温度で窒化した場合どの様な組織変化をおこし，又その組織が如何なる硬度を示すかを微小硬度計によつて研究し，組織と硬度の関係を求め，あわせて窒素の拡散の問題の一資料にも供せんとするものである．

〔II〕 試料竝に実験方法

（1） 試　　料

試料には第1表に示した如き代表的窒化鋼の低 Al-Cr-Mo 鋼を用いた．いづれも真空中で充分焼準したものを用いその大きさは直径 7 m/m, 長さ 40 m/m である．試料の表面はサンドペーパー No. 4 まで研磨し，ベンゾール，アルコール洗滌を行つて用いた．

Table 1　Chemical composition of specimen (%)

C	0.42	Mn	0.44	S	0.008	Ni	0.29	Mo	0.23
Si	0.35	P	0.014	Cu	0.23	Cr	1.48	Al	0.88

(2) 窒化装置

Fig. 1 の如き NH_3 ガスによる窒化装置を用い，各接合部は真空グリースを用いガス漏れの無い様充分注意した．又熱電対は試料の直上に置く様特に注意し温度の誤差を防止した．(試料の前後約 5 cm の範囲は，殆ど均一な温度である事も確めた) 試料台は Fig. 2 に示した如く，磁製ボートの一端を切断し，それにニクロム線を橋渡して，その上に試料をのせた．NH_3 ガスは試料台の切断された方向より流し，試料全面に出来るだけガスが均一に流れる様にした．

NH_3 ガスの分解率測定装置は Fig. 1 に示した如き NH_3 ガス吸収法によるもので，100 cc の目盛のある吸収管を用いた．Fig. 1 中，A～S の記号は次の物を示す．

A　NH_3 ボンベ	E　試料台	J　水の逆流止
B　乾燥塔 (CaO)	G　熱電対	K　NH_3 吸収瓶 (水)
C　流量計 (流動パラフィン)	H　乾燥U字管	S　試　料
D　電気炉	I　ガス分解率測定装置	

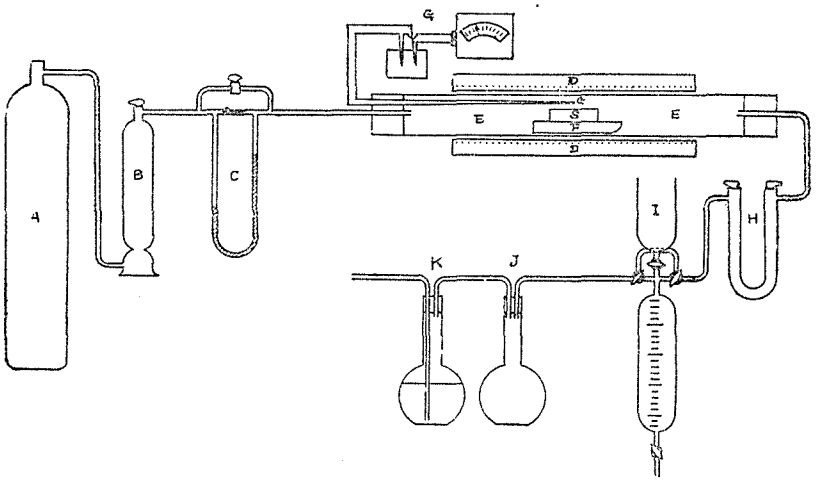

Fig. 1　Aparatus of Experiment

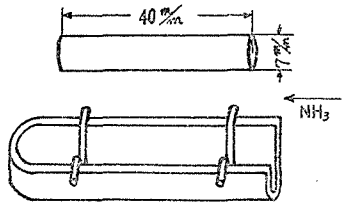

Fig. 2　Specimen Holder

(3) NH_3 ガス分解率及び流量

本実験に於ては，各窒化温度について分解率を一定に保ち，温度に応じて流量を変え，分解率は 20～30％に出来るだけ保つ様にした．分解率の問題については尾形氏[5]が詳細な研究を発表しているが，それによつても 20～30％の分解率が最もよい事がわかる．然し 650°C 以上の温度では流量を如何に変えても 50～70％の分解率を示した事は，他の多くの論文と同じであつた．

一定窒化温度に於ける分解率と流量の変動との一例は Fig. 3 の如くである．

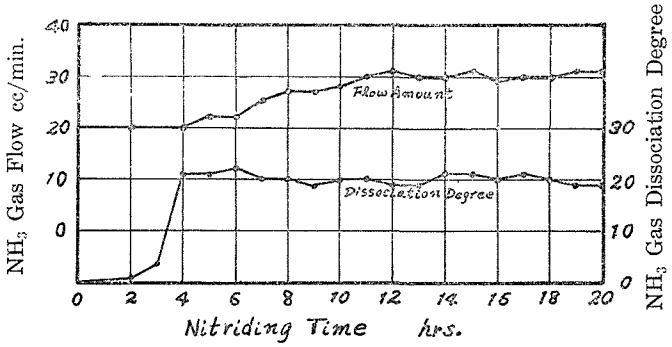

Fig. 3 Relation of Flow Amount and Dissociation Degree.

(4) 窒化温度及び時間

窒化温度は 550°C から 50°C 毎に 750°C まで行つた．窒化時間は試料がその温度に達してからすべて 20 hr にして行つた．窒化処理後は NH_3 ガスを通じつつ炉冷した．

(5) 顕微鏡試験及び硬度試験法

顕微鏡試験は NH_3 ガスの流れの方向に，一端より 5 m/m の所を切断し，すべてこの一定位置の横断面につき検鏡した．この場合勿論試料はエッヂを防護するため，合金 (Sb 20%, Sn 80%) でカバーした．腐蝕液には 2％Nital を用いた．

硬度試験は，表面硬度は Vickers 硬度計 (荷重 15 kg) で一定位置につき測定し，又断面硬度はすべて検鏡面を微小硬度計 (荷重 200 g) を用いて測定した．

[III] 実 験 結 果

(1) 顕微鏡試験

Photo. 1 は 550°C-20 hr 窒化の組織である．500°C より 550°C までは鋼種によつて実際の窒化処理に用いられる温度である．写真に見る如く，この温度では勿論通常の窒化組織であり最表層に約 0.05 m/m の厚さに ε 相が現われている．ε 相とは Fig. 4 の Fe-N 系状態図に示した如く，鉄を固溶した Fe_2N であるが，この ε 相がその内側に，ごくわづかに見られるやや腐蝕され難い γ' 相即ち鉄を固溶した Fe_4N, 及び (γ' + 窒素を固溶した α) 相の結晶粒界に入りこ

んでいるのが見られる．次に（$\gamma'+\alpha$）相中の γ' が次第に減少して，窒素を固溶した α のみとなり，更にこの窒素も減少して，終に地組織に入つてゆくわけである．

Photo. 2 は 600°C-20 hr 窒化の組織であるが 550°C の場合と殆ど同じ組織を示している．ただ窒素の拡散が早くなる為 ε 相の厚さは殆ど変らないが，γ' 相がかなり明瞭に現われ，又この γ' 相の結晶粒界への ε の侵入が相当激しくなつているのが見られる．この photo. 1, 2 に現われた粒界 ε 相は一見 Fe_3C の様にも見えるが，これはピクリン酸ソーダによる腐蝕により然らざる事が確められた．

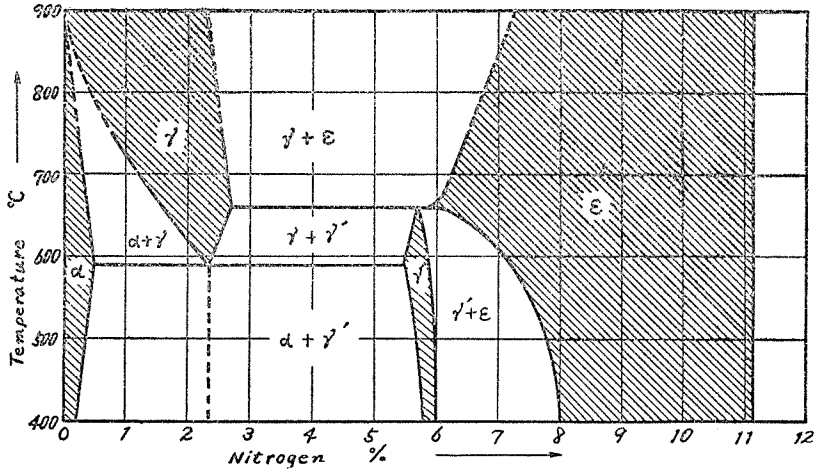

Fig. 4 Fe-N Diagram.

ここまでは今まで多くの研究者により言われて来た組織と本質的に同じ窒化組織を示したのであるが，650°C 窒化に於ては少し様子が変つた組織が現われた．

Photo. 3 は 650°C-20 hr 窒化の組織である．この温度になると NH_3 ガス分解率を 20～30% におさえる事は困難で，40～45%の分解率になつた．写真を見ると，ε 相の厚さが極くわずか薄くなつているが（約 0.045 m/m），次の相に薄く γ' 相が存在し，更に次の相に 650°C 以下の窒化に於ては見られなかつた腐蝕の早い組織が見え始めている．この新らしく見え始めたのは恐らく α と γ' との共析相所謂 Braunite 相と考えられる．Fig. 4 の Fe-N 系状態図に於て，この共析温度は約 580°C なのであるが，本試料は Cr 及び Mo を含んでいる為，この共析温度が上昇して 600°C 窒化の場合には現われず，650°C に於て初めて現れたものと考える．

Photo. 4 は 700°C-20 hr，分解率 65% 窒化の場合である．ここでは 650°C に於て見え始めた Braunite 組織が相当に厚く（約 0.1 m/m）又明瞭に現われている．一方 ε 相はかなり薄くなり（約 0.03 m/m），ε 相の次にただちに Braunite 相になつていて γ' 単独相は殆んど見られないがこれは 700°C の場合の Fe-N 系状態図からも理解出来る〔但し写真からは明瞭ではないがこの Braunite 相の上部には当然（γ'+Braunite）相の部分がある筈である〕．Braunite 相は

表面より約 0.12 m/m の附近から漸次減少し α 相の粒界に入り込み終に消えている．Fig. 12 は 700°C 窒化の場合の 0.6 m/m の深度，Fig. 13 は 1.5 m/m の深度の 600 倍の組織であるがこれによつても分る様に 700°C に於ては窒素の内部への拡散が盛んとなるため 0.6 m/m 附近までは窒素濃度がかなり増加し，中心部の窒素のない（又は少ない）部分より A_1 点を降下する事により Fe_3C の球状化（微細球状）が起り pearlite が消えるためこの深さの部分は黒白 (pearlite と α) の区別が不明瞭になつている．この事は 750°C に於ても同様であつた．

次にこの Braunite 相を確めるために photo. 4 の試料を更に NH_3 ガス中で 700°C-20 min の加熱を行いこれを水焼入れした．これを photo. 5 に示す．photo. 4 と photo. 5 とを比較すると，Braunite であつた所と全く一致して photo. 5 に白い部分が現われている．これは 700°C に於てこの部分が γ 固溶体になつていた事を示し photo. 4 の黒い部分が Braunite 相であつた事を証拠だてている．又 photo. 5 によると γ 相 (Braunite 相) が窒素を固溶した α 相中の結晶粒界に入り込んでいるのが更に明瞭に認められた．α 相以下の内部は未だいずれも A_1 点に達していないため photo. 4 と 5 には差異は認められなかつた．

Photo. 6 は 750°C-20 hr, NH_3 ガス分解率 65% の場合である．これを見ると ε 相は 700°C 窒化の場合より僅かに薄くなつているが本質的には同じ組織を示している．ただ photo. 4 に於ては (γ' + Braunite) 相が明瞭でなく ε 相の次にただちに Braunite 相が現われた様な組織を示したが photo. 6 に於ては更に高温のために窒素の内部への拡散が非常に強くなるため ε 相の次に ($\varepsilon + \gamma'$ + Braunite) 相がかなり厚く現われている．結局 Fe-N 系状態図に於て窒素濃度が 6～3% の部分が約 0.1 m/m の厚さで現われたのである．Braunite 単独相もその次の相に明確に現われている．この試料を 700°C の場合と同じく 750°C, NH_3 ガス中で加熱水焼入したのが photo. 7 である．ここに見られる如くこの場合も 700°C の場合と全く同じ変化を示した．ここでは γ 相 (Braunite 相) がかなり試片の内部（主として α 相の粒界）に於ても数個所，現われているのが見える．従つて試片の窒素濃度は必ずしも表面より内部に向つて順次減少しているとは限らず，所々特に結晶粒界にはかなりの濃淡が出現するものである事を示している．

次に 700°C 及び 750°C に就き NH_3 ガスの分解率を変えて窒化を行つて見た．

Harder[6] は Al-Cr 鋼に就いて 635°C 窒化に於て分解率を 74%, 78%, 84% と変えてその窒化深度をしらべているが，この結果によると分解率 74% の場合が最も深くなつている．又尾形氏[5]は 550°C で 61%, 575°C で 65% 以上の分解率では ε 相を形成しない事を述べている．そこで 700°C 以上の窒化に於ける分解率の影響を調べて見た．photo. 4, 5 及び photo. 6, 7 はいずれも 65% の分解率で行つたものであるが，これを 50% に下げて窒化を行つたのが photo. 8, 9 及び photo. 10, 11 である．これを見るといずれも分解率 65% の時に較べて ε 相は厚くなつているが γ' 相或は Braunite 相はかなり薄くなつている事が分る．又全体の窒化深度も薄くなつている（後述）．結局 700°C, 750°C, 窒化の場合は分解率 50% の時より 65% の時の方

が窒素の浸入は盛んであると言える．然し当然この分解率にも限界があるわけであるが，この問題，更に分解率の変化による ε 相の厚さの問題とは今後に譲り，次に硬度分布より研究して見る．

(2) 硬度試験

(A) 断面硬度

断面硬度試験は微小硬度計を用い，荷重を 200 gr にして，ごく表層は 0.03 m/m おき，次に

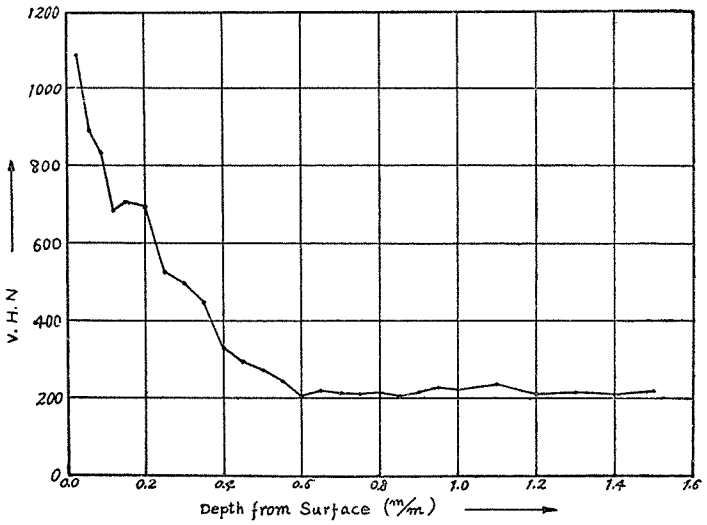

Fig. 5　Hardeness Distribution of 550°C Nitriding.

0.05 m/m おき，次に 0.1 m/m おきと，1.5 m/m の深度まで測定した．硬度数は V.H.N. で表わした．Fig. 5～Fig. 10 はこの結果を示す．Fig. 5 は 550°C 窒化即ち photo. 1 の硬度分布で

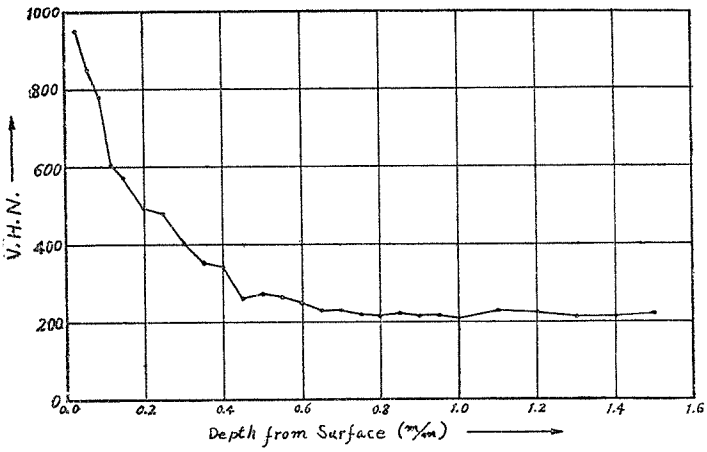

Fig. 6　Hardeness Distribution of 600°C Nitriding.

ある．ε 相の厚さは約 0.05 m/m であるが 0.03 m/m の所は 1085 V.H.N の高い硬度を示し，0.06 m/m の γ′ 相も 892 とかなり高い硬度を示している．以下次第に減少し約 0.6 m/m の所より窒素の影響を受けない地硬度に入つている．写真に於てもこれと一致している．

Fig.6 は 600° 窒化 photo.2 の硬度分布を示す．この場合は ε 相である 0.03 m/m の個所は 550°C 窒化の時に比べて 950 V.H.N とかなり減少し，γ′ 相も 850, 780 と減少している．地硬度に入るのは約 0.65 m/m とわづかに深度を増加しているが，これも写真と一致している．

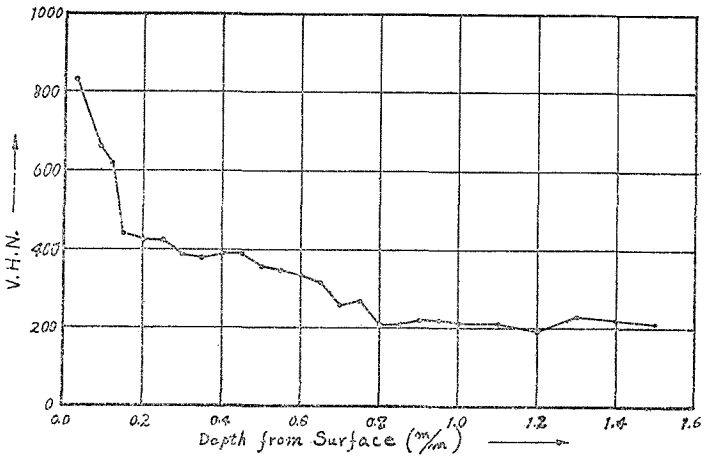

Fig. 7 Hardeness Distribution of 650°C Nitriding.

Fig.7 は 650°C 窒化の場合であるが，ここでは ε 相の硬度が 835 V.H.N と更に減少し，γ′ 相も 668 と減少を示している．ここで現われ始めた Braunite 相は約 650～600 V.H.N の値を示し，これ以下の層から急激に硬度を減少している．窒化深度は更に増加して約 0.8 m/m である．

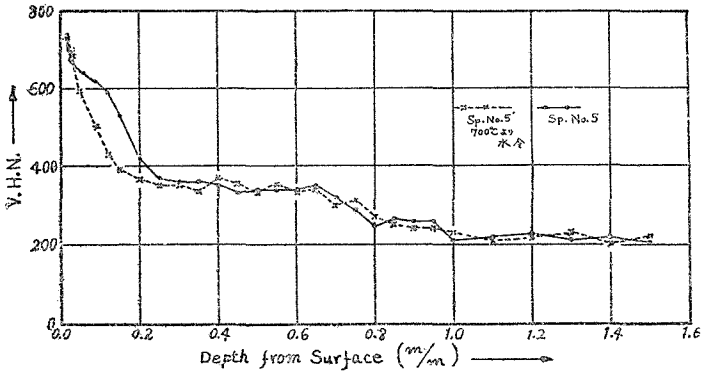

Fig. 8 Hardeness Distribution of 700°C Nitriding.

700°C 以上の窒化では ε 相が薄くなつた為，0.02 m/m の個所も測定した．Fig.8 は 700°C

窒化（分解率 65％）の場合であるが，ε 相の硬度は 740 V.H.N と更に減少している．一方 Braunite 相は 650°C の場合と同じく 650～600 V. H. N を示している．窒化深度は 1.0 m/m と更に増加している．

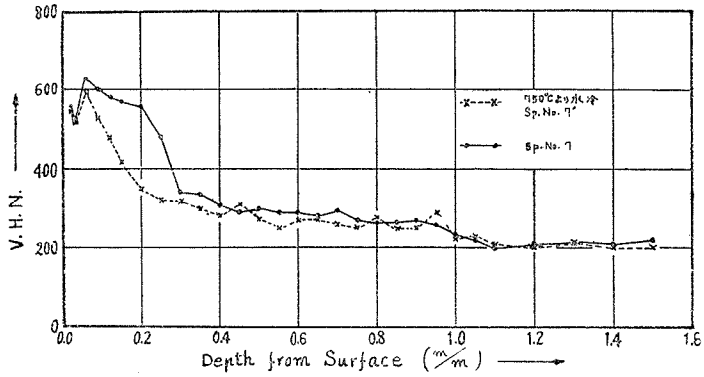

Fig. 9　Hardeness Distribution of 750°C Nitriding.

Fig. 9 は 750°C 窒化（分解率 65％）の場合である．ε 相（0.02 m/m の個所）は更に硬度を減少して 560 V.H.N を示し，又 0.03 m/m の深度にある（ε＋γ′）相，或いは〔ε＋γ′＋（少量の Braunite)〕相は 525 を示している．然しこれより深部の 0.06～0.2 m/m の Braunite 相は依然として約 600 V.H.N の硬度を示して曲線中の極大値を示し，ここから急激な硬度減少を示している．窒化深度は約 1.1 m/m で 700°C の場合より更に増加している．

Fig. 8 及び 9 中，点線で示した曲線は夫々の温度から水焼入した場合（Fig. 5 及び Fig. 7）の硬度分布である．これを見ると 700°C, 750°C のいづれも全く同じ傾向を示し，炉冷の場合（Fig. 4 及び Fig. 6）に，Braunite 相であつた部分のみがかなりの軟化を示している．而して，0.2～0.3 m/m より深部では冷と硬度に変化はない．これは写真でも分つたのであるが，この硬度曲線からも，750°C に於ても，Cr 含有のために未だ A_1 点に達していない事を示している．

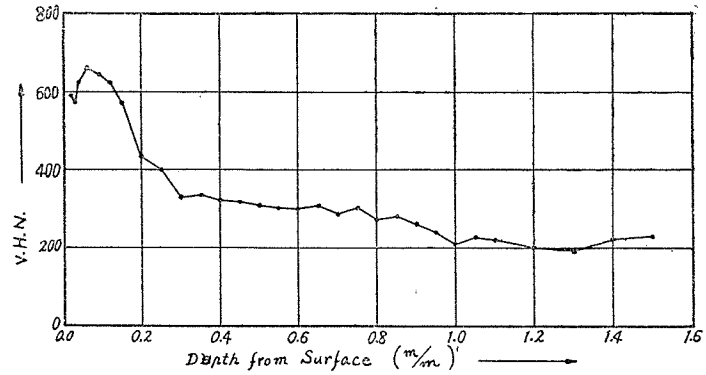

Fig. 10　Hardeness Distribution of 700°C Nitriding.
(50% Dissociation Degree)

焼入による Braunite 相の軟化については，この相は窒素濃度の高い γ 状態にあつたわけであるから，焼入によつてこれが残留γになつた為かなりの軟化を示したものとも考えられるが，これは今後の問題とする．

Fig. 10 は 750°C 窒化の場合で，流量を極度に多くして分解率を 50％におさえた photo. 10 の硬度の分布である．これは Fig. 9 と全く同じ傾向を示し，やはりε相より(ε+γ′+Braunite)相，或は Braunite 相の方が高い硬度を示し，この部分が曲線中の極大値になつている．窒化深度は分解率 65％の時に比べて減少し 1.0 m/m 程度である．

以上の断面硬度試験の曲線から窒化深度（地硬度に入るまでの深さ）を求めると Fig. 11 に示した如く，温度の上昇と共に窒化深度は次第に上昇してゆく事がわかる．Fig. 11 中実線で示したのは Harder[2] の結果（Al-Cr 鋼-30 hr 窒化）で，吾々の結果と大体一致している．然し Homerberg[3] 等は 650～680°C までの温度では窒化深度は次第に増加するが，これ以上の温度では減少する結果を出しており吾々の結果と相反している．

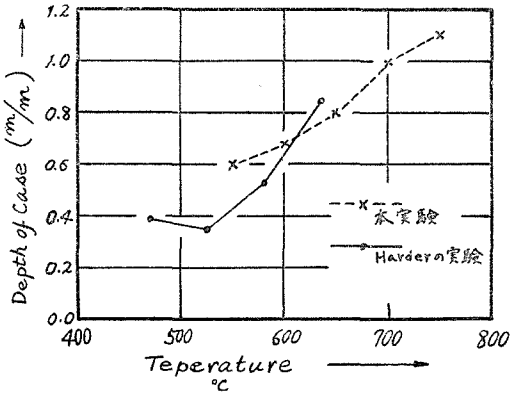

Fig. 11 Depth Change by Nitriding Temperature.

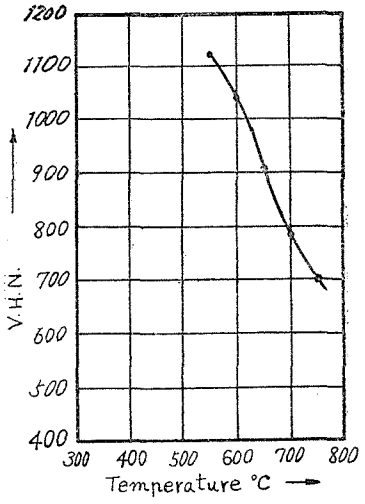

Fig. 12 Surface Hardeness Change.

（B） 表面硬度試験

Vickers 硬度計を用い，荷重 15 kg で表面硬度を測定した結果を Fig. 12 に示した．表面硬度は断面の最表層の硬度と大体一致するが 650°C 以上に於ては表面硬度の方が多少ひくくなつている．

IV 総　　括

以上の顕微鏡試験及び硬度試験の結果を総括して考察して見ると，ε相の厚さは 650°C まではごくわづかの減少はあるが，大体に於て一定の厚さを示したが，一方 700°C 以上に於てはかなりの減少が見られた．然しこれは既に述べた様に 700°C 以上では分解率もかなり増加したので

(65 %)，その影響も考えに入れなければならない．即ち，流量を特に多くして，分解率を 50% におさえた 700°C, 750°C 窒化の場合では，550～650°C の場合の ε 相の厚さと大きな差が見られず，750°C ではむしろ 650°C の時よりかなり厚くなつている．従つて ε 相の厚さが増加するか否かと云う事は単に温度の影響のみでなく，分解率や又恐らく窒化時間にも大きく影響されるので一概には決定出来ない問題であると思う．然し ε 相の硬度は明らかに減少を示している．Fig. 12 は窒化温度の増加による表面硬度の減少を示したものであるが，ε 相の硬度減少も大体この曲線に一致している事は前に述べた通りである．

γ′ 相は 550°C 窒化の場合はわづかに見られるがあまり明瞭ではない．600°C に於てはかなり明瞭に一つの層を作つて出現していて，650°C に於ても大体同様であつた．γ′ 相は Fig. 4 の Fe-N 系状態図より明らかな如く，650°C までは γ′ 単独相として存在し得るのであり，この温度範囲に於ては温度の上昇と共に窒素の内部への拡散が盛んとなる為これに従つて γ′ 相も発達したわけである．700°C, 750°C に於ては状態図と一致して γ′ 単独相は存在せず，いづれも (ε+γ′) 相或は (γ′ + Braunite) 相として現われた．γ′ 相の硬度も ε 相と同じく温度の上昇と共に減少を示した．

Braunite 相は顕微鏡的に 650°C 以上に於てはすべてに認められた．700°C 窒化 (photo. 4) と 750°C 窒化 (photo. 6) と比較すると 750°C の方が高温のため窒素の内部への拡散が盛んになり，Braunite 相が比較的深部に出現している．Braunite 相の硬度はいづれも大体 650～600 V.H.N で，殆んど一定の値を示したのは ε 相の硬度減少と比較して興味ある問題である．これは共析組織と云うものは，必ず一定濃度に於て出現する組織である為であろう．650～600 V.H.N と硬度範囲があるのは，共析組織と γ′，又は α との混合によるものであると考える．焼入した Braunite はかなりの軟化を示したがこれは残留 γ になつたのか否か未だ不明であるが興味ある問題である．窒化深度は温度上昇 50°C 毎に約 0.5～1.0 m/m の増加が硬度曲線より認められた．然しあまり高温になると，NH_3 ガスの分解率は流量の如何にかかわらず非常に高くなり，分解率があまり高くなると逆に窒素の侵入が阻害されるので，従つて温度上昇による窒化深度の増加にも自ら限度があるわけである．

本実験によれば 700°C, 750°C の場合は分解率が 65 % に上昇しても，未だ 50 % 分解率の場合より窒素の侵入が盛んである結果を得た．

最後に本実験に際して種々御便宜をたまわつた北大，吉井助教授，北海道工試，長岡技師に深謝すると共に試料を御世話いただいた新大同製鋼研究部に感謝する．

文　　献

1) Fry, A: Stickstoff in Eisen, Stohle und Sonderstahle, Ein neues Okerflächen-hartungsverhren, V. 43, 1923, pp. 1271.

2) Harder, O.E. and L.A. Willy: Research on Nitriding Process Part 1. Trans. Am. Soc. Steel Treating V. 16, 1929.

3) Homerberg and J.P. Walsed: A Study of Nitriding Process. 同上 pp. 67～110.

4) Sergeson R: Investigation in Nitriding. 同上 pp. 145～174.

5) 尾形康夫: アンモニヤ瓦斯分解率の窒化層に及ぼす影響, 三菱名古屋発動機研究報告4, (昭16), 615,

6) Trank. T. Sisco; Aluminum in Iron and Stcel.

7) W.E. Bembow: Steel in Moder Industry.

8) Seiji Nishigori: A Fundamental Investigation on the Nitriding Case Hardening of steel.

9) Ed. Houdremout: Souderstohlkunde.

写 真 説 明

Photo 1. 550°C Nitriding ×200

Photo 2. 600°C Nitriding ×200

Photo 3. 650°C Nitriding ×200

Photo 4. 700°C Nitriding ×200

Photo 5. 700°C Nitriding and Quenched ×200

Photo 6. 750°C Nitriding ×200

Photo 7. 750°C Nitriding and Quenched ×200

Photo 8. 700°C Nitriding (50% Dissociation Degree) ×200

Photo 9. 700°C Nitriding and Quenched ×200

Photo 10. 750°P Nitriding (50 % Dissociation Degree) ×200

Photo 11. 750°C Nitriding and Quenched ×200

Photo 12. Speriodezed Structure ×600

Photo 13. Normal Structure ×600

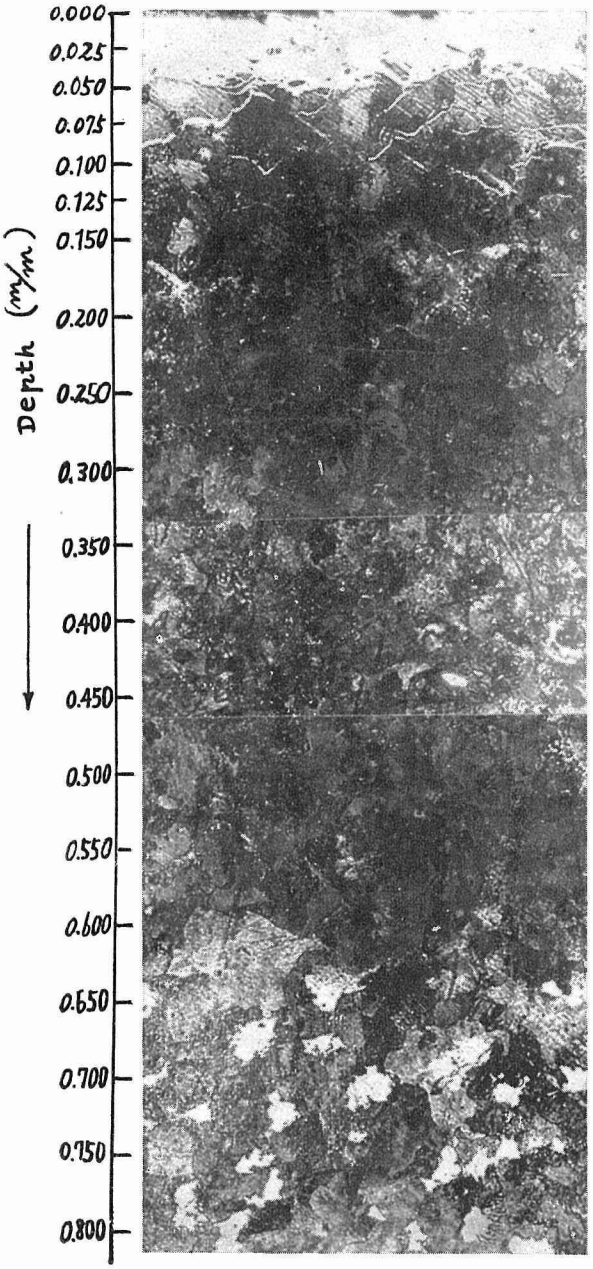

Photo 1.

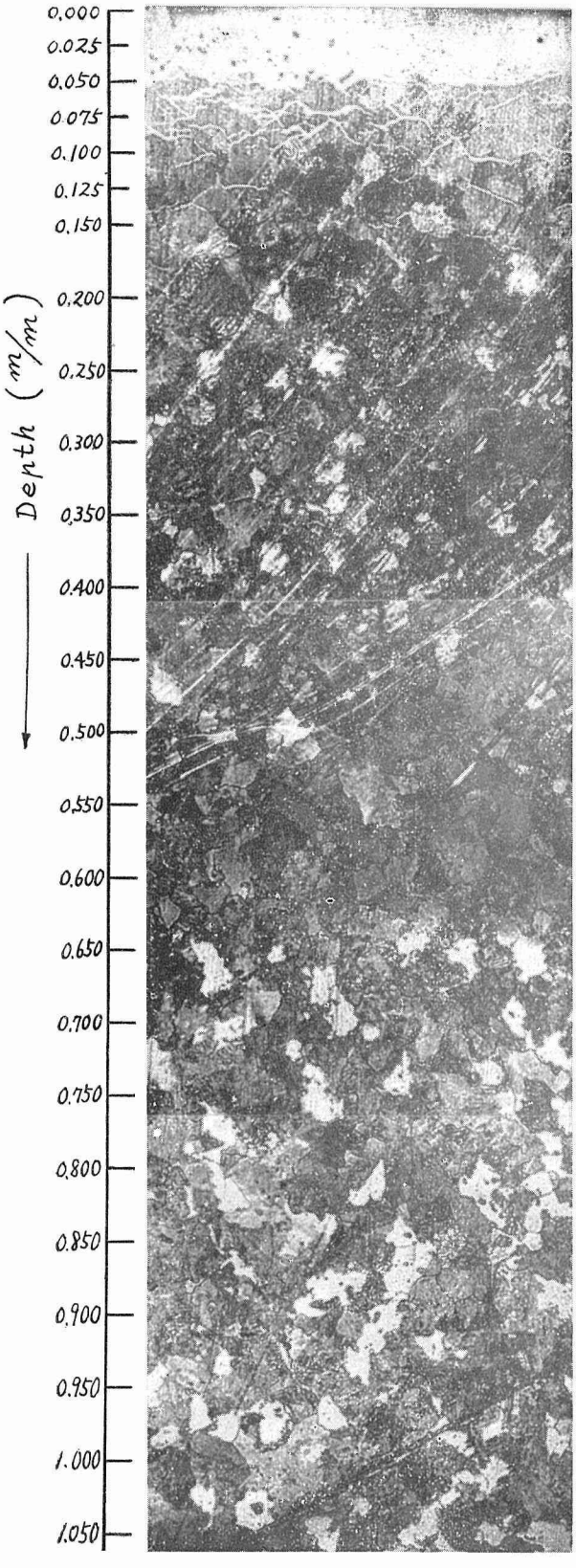

Photo 2.

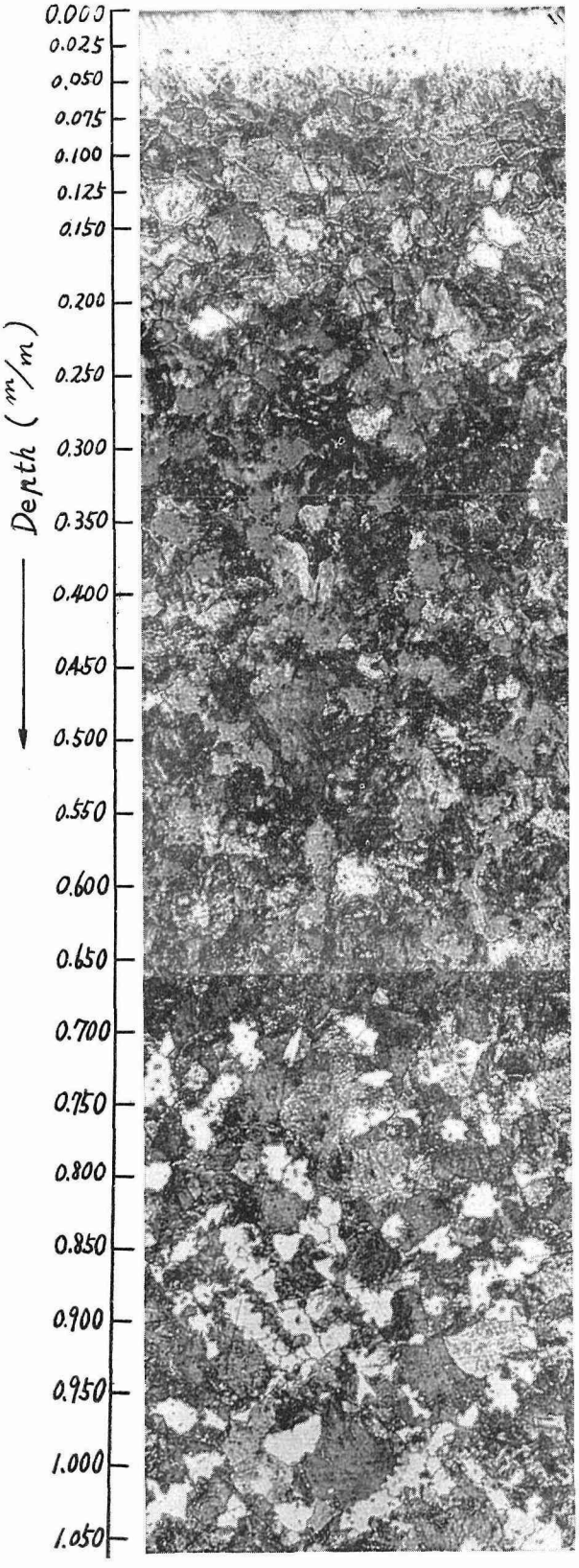

Photo 3.

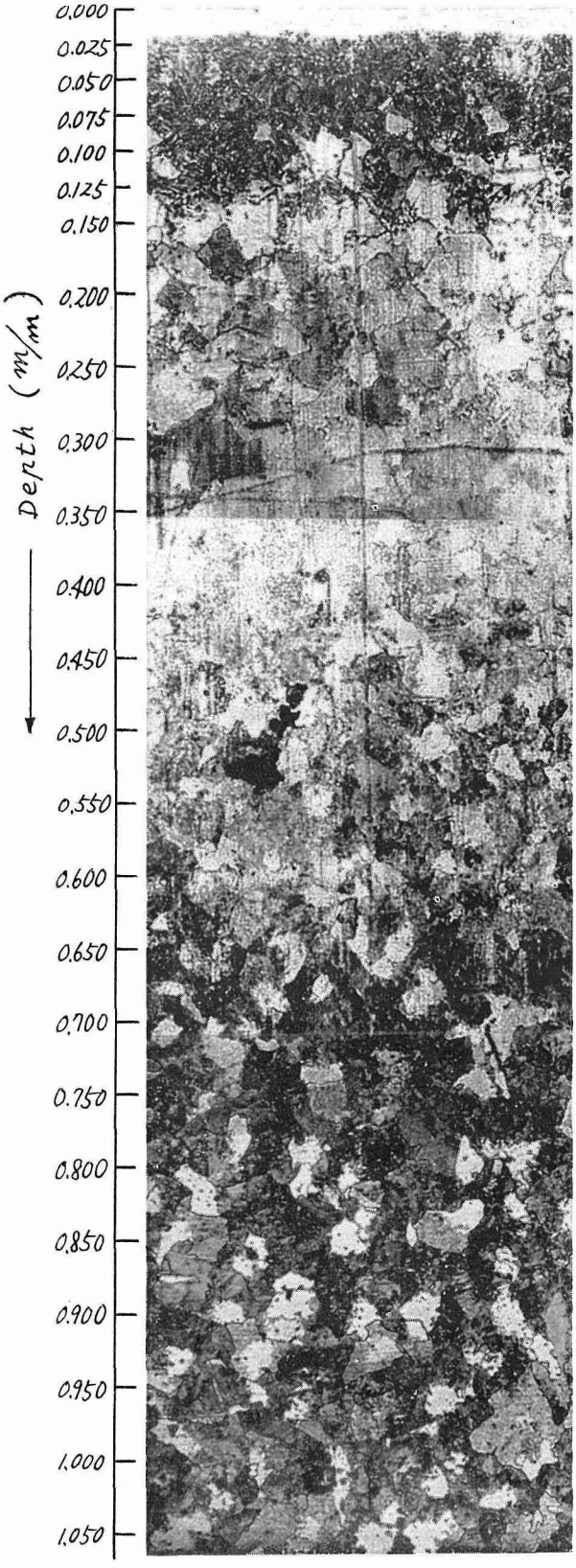

Photo 4.

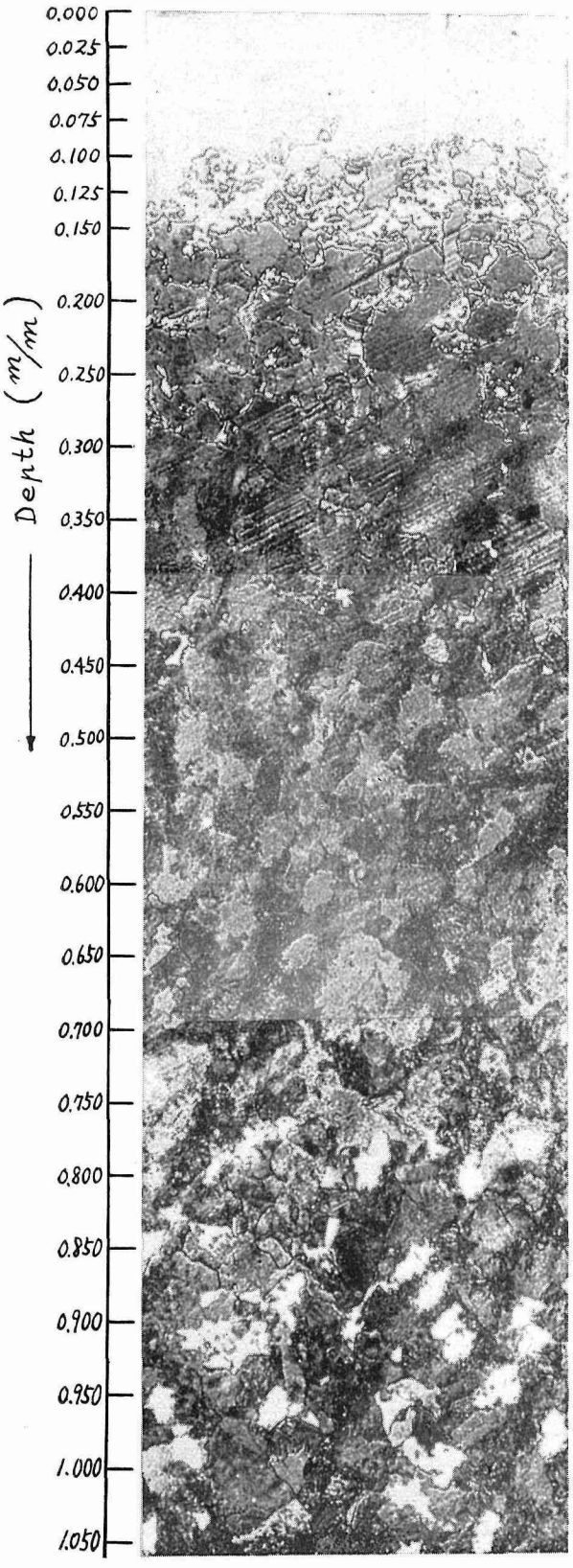

Photo 5.

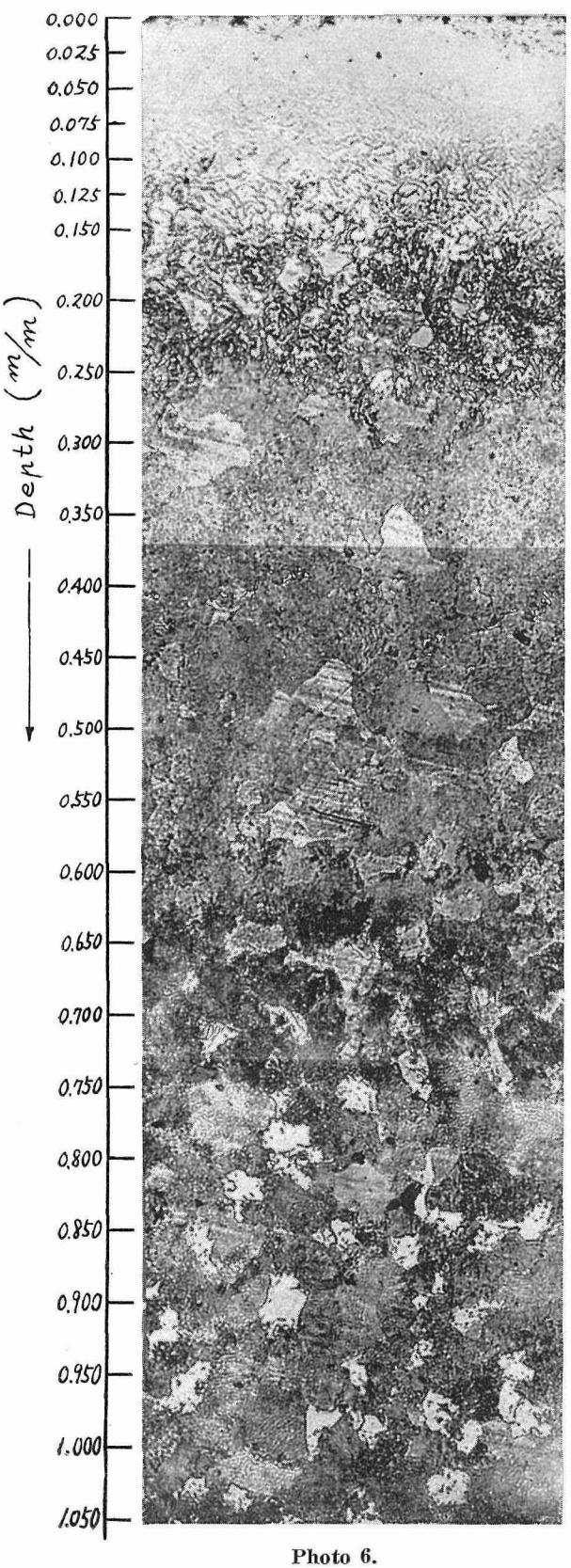

Photo 6.

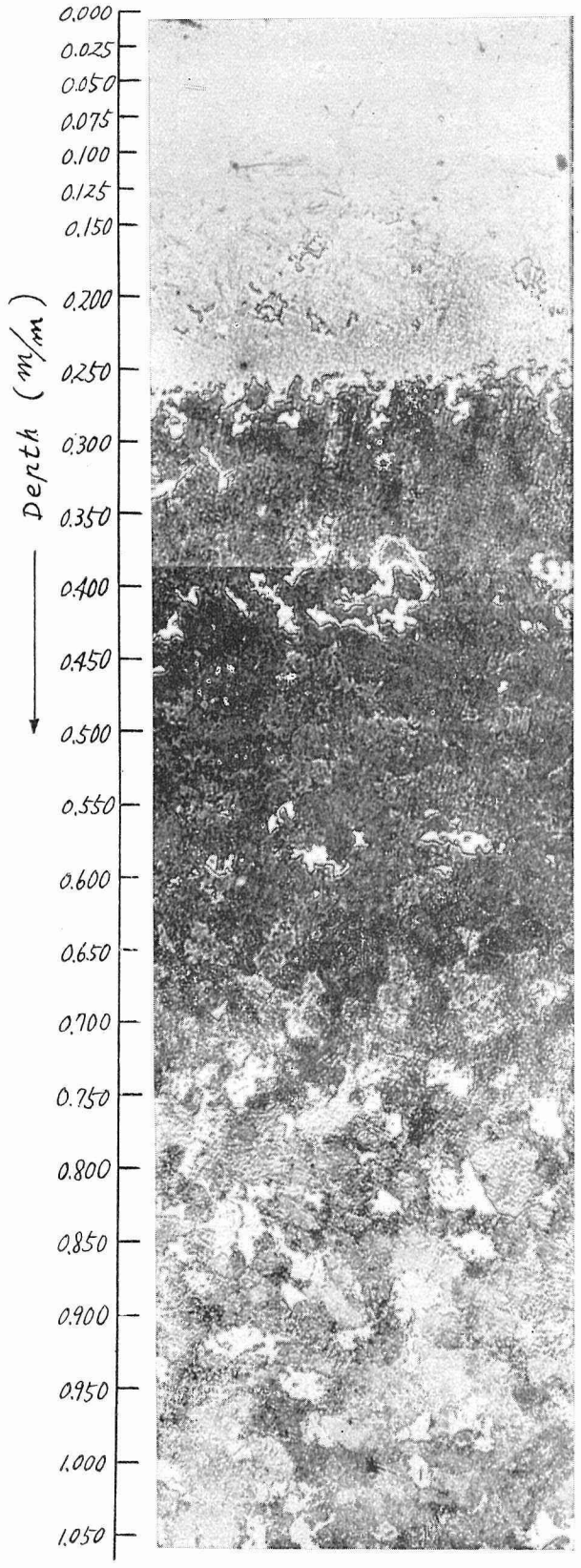

Photo 7.

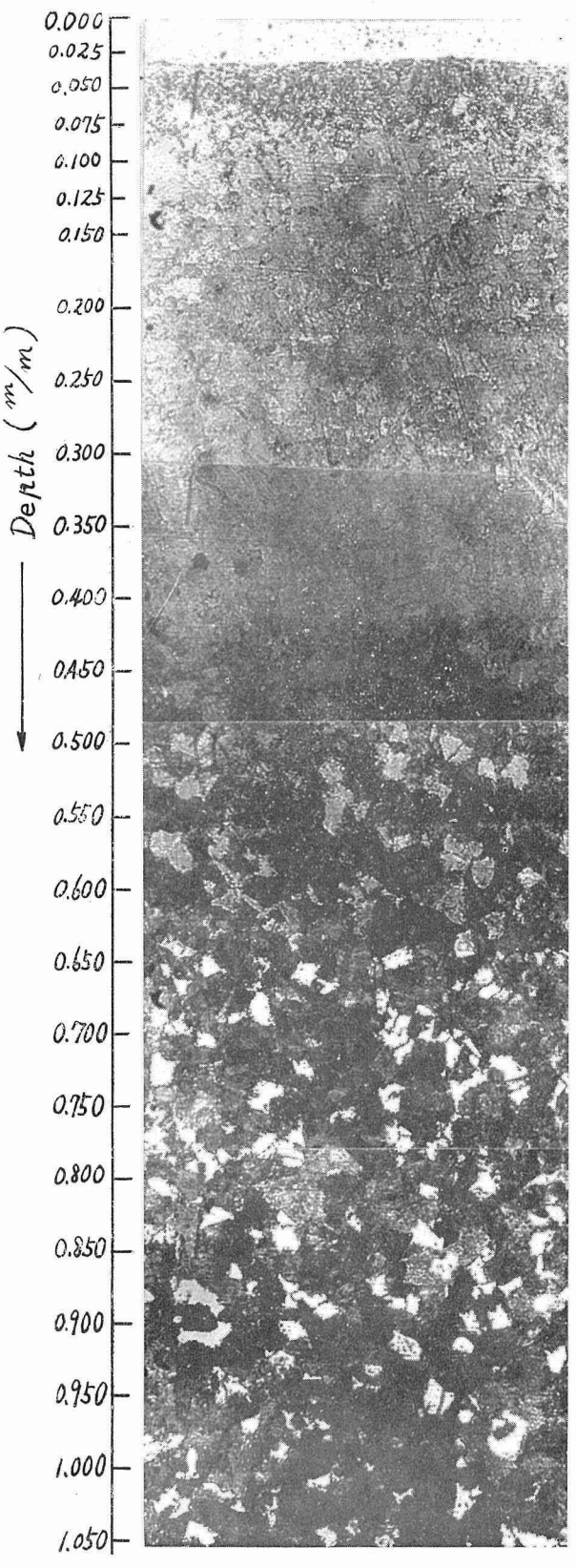

Photo 8.

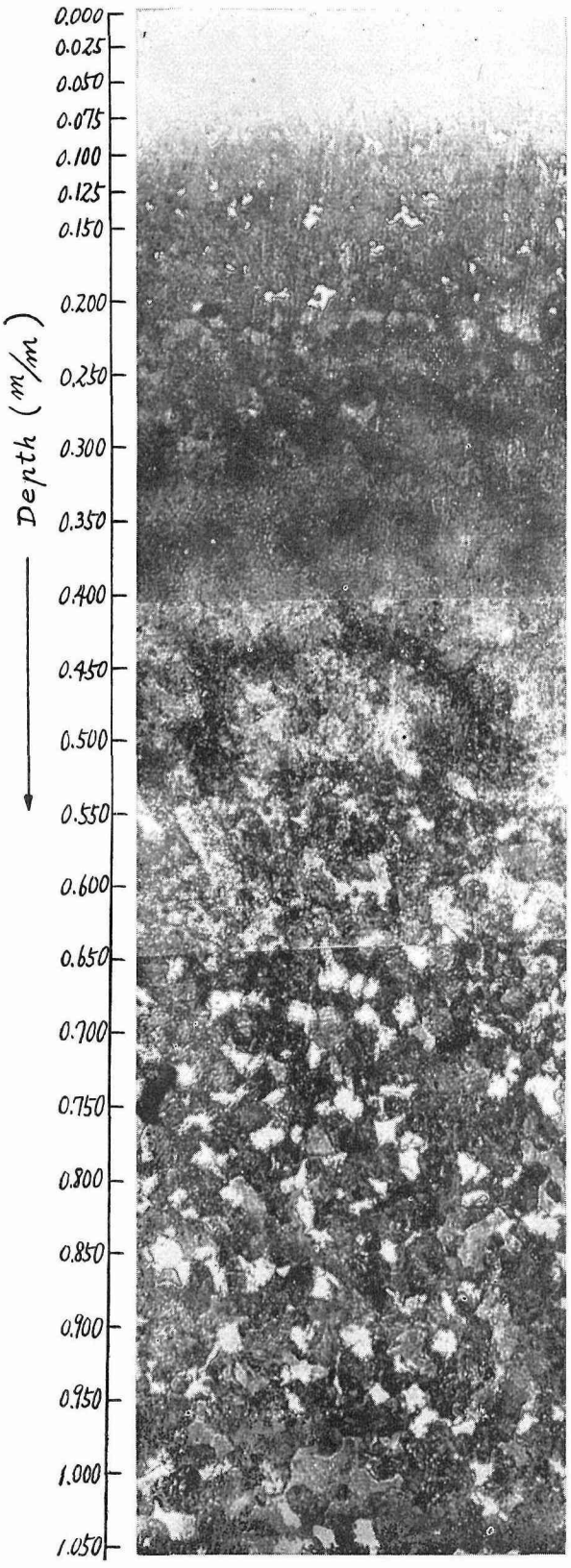

Photo 9.

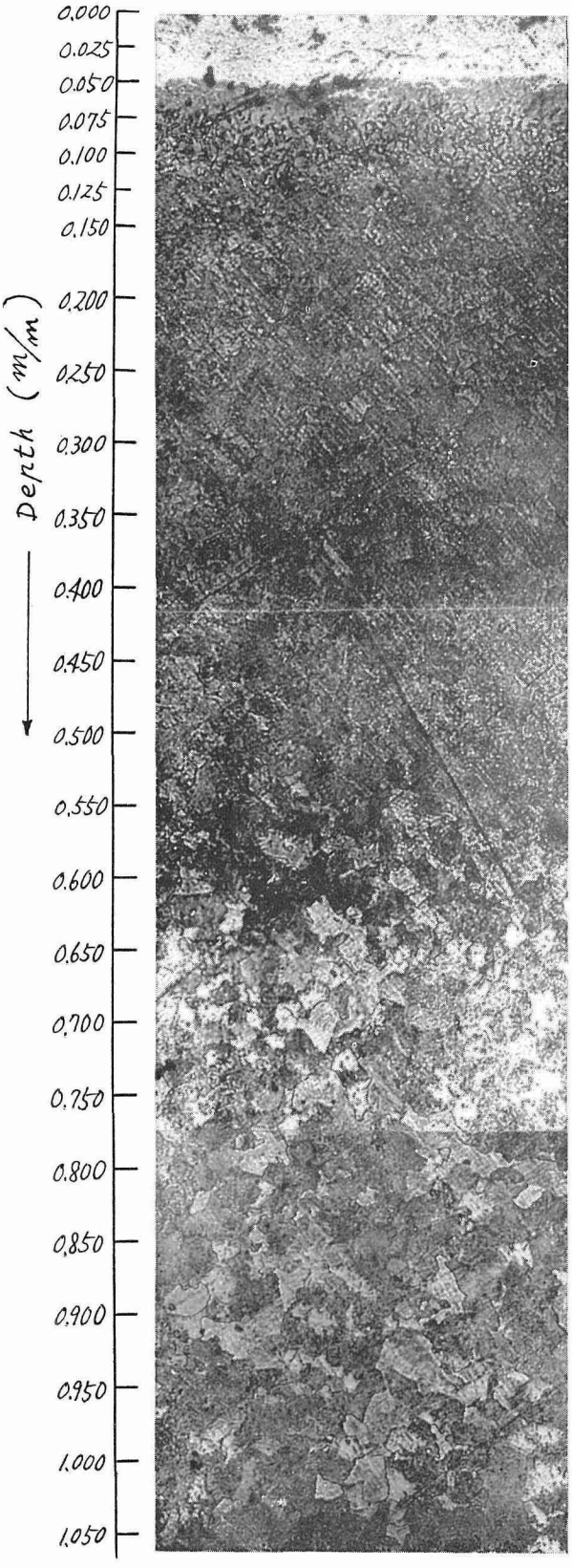

Photo 10.

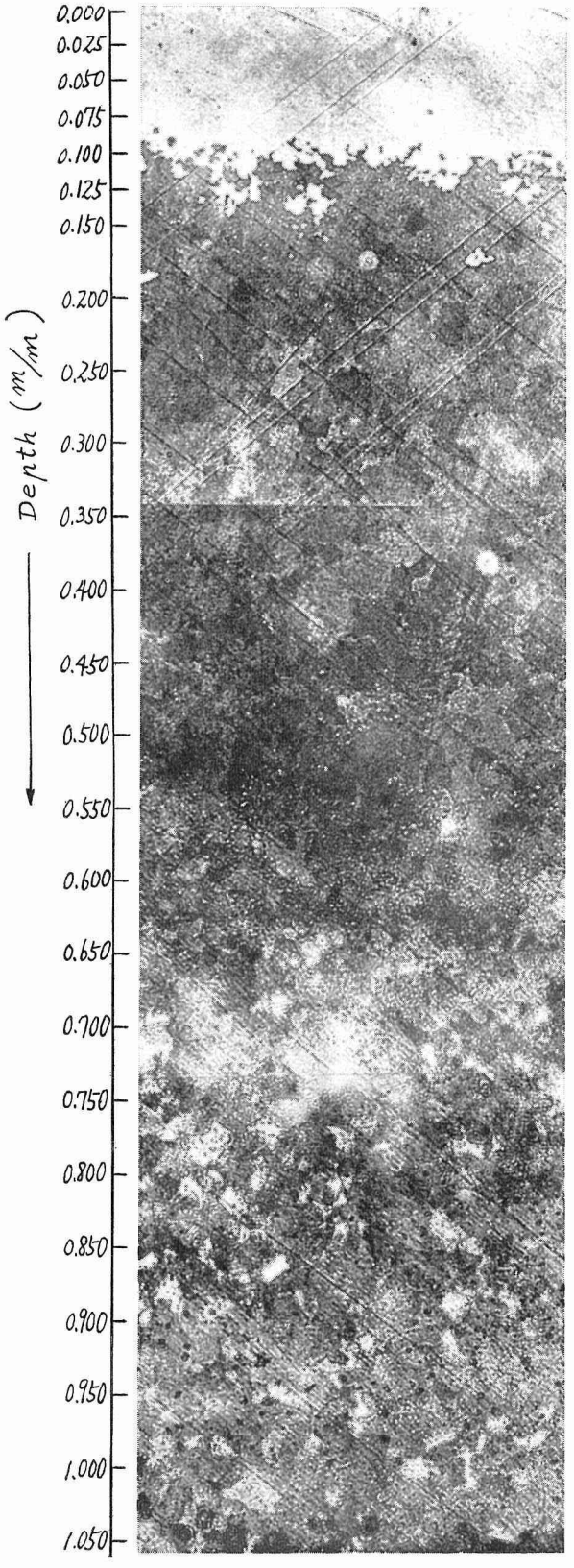

Photo 11.

Photo 12.

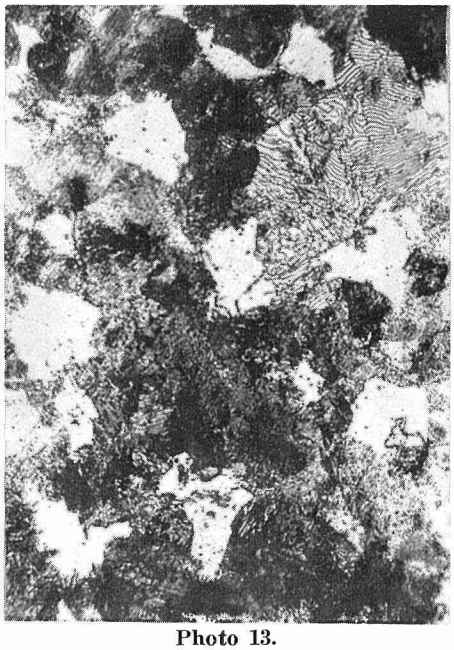

Photo 13.