

## 技術論文



## Technical Paper

## 窒化物量分布制御による微細粒層の形成

安東知洋\*<sup>1</sup>, 井上圭介\*<sup>2</sup>

## Formation of Fine Grain Layer by Controlling Nitride Particle Amount Distribution

Tomohiro ANDO and Keisuke INOUE

## Synopsis

It is considered that grain coarsening causes a decrease in the fatigue strength of carburized steel. This decrease is thought to be related to the change in crack initiation behavior at the surface. On the other hand, grain coarsening improves the hardenability of steel, which means it is useful for saving alloy elements. Thus, it is expected that steel with a dual-layer structure of a fine grain layer at the surface and a coarse grain region inside will achieve good fatigue strength and high hardenability while saving alloy elements.

In this study, low pressure carburizing of JIS SCR420-Low N steels was carried out at 1323 K, both with and without the use of NH<sub>3</sub> gas as a source of N to precipitate AlN. After carburizing without NH<sub>3</sub> gas, only coarse grains were observed from the surface to the inside of the specimens. In contrast, after carburizing with NH<sub>3</sub> gas, a dual layer structure with only fine grains at the surface and only coarse grains at the inside was observed.

ese results show that a dual-layer structure can be successfully obtained through control of AlN precipitation behavior by optimizing NH<sub>3</sub> gas conditions during carburizing.

## 1. 緒言

浸炭焼入は代表的な鋼の表面硬化処理であるが、高周波焼入などの他の表面処理と比較して熱処理に長時間を要し短時間化要求が強い。浸炭時間の短縮のためには浸炭温度を高温化しCの拡散速度を上げることが有効である。例えば通常の1203 K浸炭に対し1293 K浸炭ならば浸炭時間は約1/3になる。しかしながら高温浸炭には浸炭炉の耐久性および結晶粒粗大化の問題があり、普及にはこの問題を解決する必要がある。

このうち浸炭炉の耐久性については、現在主流であるガス浸炭炉がホットウォール構造を持つことによる。これに対し、近年普及し始めている真空浸炭炉<sup>1)</sup>はコールドウォール構造を持つため炉の耐久性が向上し1273

K以上の高温浸炭を定常的に行えるようになっている。もう一つの問題である結晶粒粗大化は、ピン止め粒子の体積率とサイズに依存するとされ<sup>2)</sup>、AlN, Nb (C, N), TiCなどのピン止め粒子で結晶粒界の移動を阻害することで結晶粒粗大化を抑制する方法が活用されてきた<sup>3)</sup>。ただし、真空浸炭では表層付近のみで結晶粒粗大化が生じやすいことが報告されている<sup>4, 5)</sup>。この原因として、真空浸炭ではガス浸炭と比較して雰囲気中のN<sub>2</sub>分圧が低い鋼材表面で平衡する固溶Nが少なくなりピン止め粒子であるAlN量が減少することが一因であることが報告されている<sup>6)</sup>。そのため、NH<sub>3</sub>などで鋼材表面のNポテンシャルを上昇させることが結晶粒粗大化抑制に有効である<sup>6)</sup>。

ここで、結晶粒が粗大化すると一般には部品表面での

2017年3月30日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博(Dr. Eng., Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

強度低下により疲労特性を低下させると言われている。このため一般的には結晶粒粗大化が生じないように上記のような対策が施されるが、結晶粒粗大化は場合によっては疲労特性を向上させることも報告されている。中山らは炭窒化物形成元素をあえて添加しないことで結晶粒を均質粗大として曲げ疲労強度特性を調査した結果、通常の微細粒材と比較して、1000回繰返し時間強度が優れることを報告している<sup>7)</sup>。これは、一般的に1000回繰返し時間強度などの低サイクル域での疲労強度はき裂進展律速であり、き裂進展速度は結晶粒の粗大化に伴い低下するためと推定している。結晶粒の粗大化はまた連続冷却変態曲線の臨界冷却速度を低下させ、焼入性を向上させる効果がある<sup>8)</sup>ため、大型部材、太径部材の焼入性確保に使用されるMoなどの合金元素低減に効果がある。

そこで、Fig. 1のように材料表層部のみが微細粒、内部は粗大粒とすることができれば優れた疲労特性と焼入性が得られると考えられる。このような組織制御の手段としては、鋼材表面における浸窒によるピン止め粒子量の変化<sup>6)</sup>の利用が有効であると推定される。より具体的には、適量の窒化物形成元素を含有するがN量が少ないためピン止め力が弱く粗大化しやすい鋼材に対して表層部のみN量を増加させることでピン止め力を高める制御である。

本研究では、部材内部は粗粒かつ表層部のみが微細粒層で覆われた組織を得る条件を検討し、得られた組織の特性について調査した。

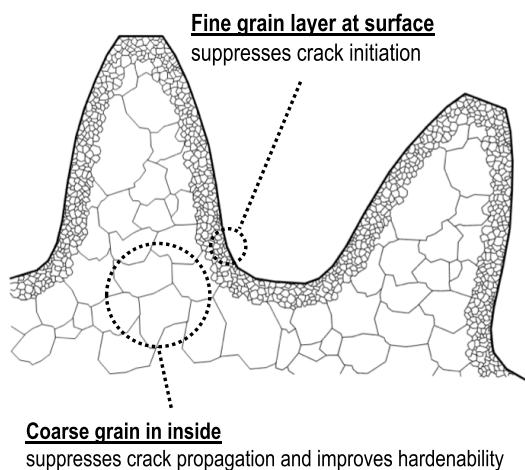


Fig. 1. Schematic illustration of coarse grain and fine grain layered structure.

## 2. 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。JIS SCr420 鋼を

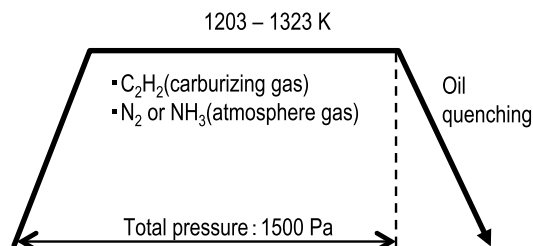
基本組成として、AIN 量を変化させるため s-Al 量 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成していない Al 量、以下では単に Al 量と記す) を 0.028, 0.040, 0.053 mass% に変化させている。以下では、それぞれ L-Al 鋼、M-Al 鋼、H-Al 鋼と記す。N 量は 0.005 ~ 0.007 mass% とほぼ一定量としている。供試材は高周波誘導炉を用いて真空中で溶解し、50 kg 鋼塊に铸造した後、1523 K で熱間鍛造し  $\phi 30$  mm の丸棒とした。これを 1183 K で焼準し、種々の試験片形状に機械加工後浸炭処理した。

Table 1. Chemical compositions of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	N	Al
L-Al	0.20	0.19	0.75	1.15	0.03	0.005	0.028
M-Al	0.20	0.20	0.76	1.15	0.03	0.007	0.040
H-Al	0.20	0.20	0.75	1.15	0.03	0.006	0.053

Fig. 2 に浸炭処理の熱処理履歴を示す。真空浸炭処理は大同特殊鋼(株)製バッチ式真空浸炭炉 ModulTherm<sup>®</sup> を用いた。全圧は一定の 1500 Pa とし、浸炭ガスには  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガス、拡散期などの圧力維持には  $\text{N}_2$  ガスまたは  $\text{NH}_3$  ガスを使用した。なお、以後ではそれぞれ  $\text{N}_2$  処理、 $\text{NH}_3$  処理と記す。表面 C 濃度は 0.70 mass% 狙いとして、1203 ~ 1323 K で浸炭処理後、油冷した。その後、433 K にて 7.2 ks 焼戻し処理した。

### Vacuum carburizing treatment



### Tempering treatment

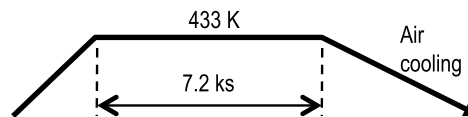


Fig. 2. Heat patterns of carburizing and tempering treatment.

結晶粒粗大化に関する材質の調査には  $\phi 25 \times 100$  mm の円柱形試験片を使用した。結晶粒観察は試料円周方向の切断面に対して結晶粒界現出液 (塩酸 - ドデシルベンゼンスルホンナトリウム - ピクリン酸水溶液) を用いて旧オーステナイト粒界を現出させ光学顕微鏡により行った。

C, N 量の定量は所定の位置から採取した切削屑を用いて燃焼法で行った。AIN の定量は臭素メタノール

を用いて抽出した残渣を ICP-AES で分析した。AIN 観察は試験片の表層部および中心部で抽出レプリカ試料を作成して TEM（透過型電子顕微鏡）を用いて行った。TEM は HITACHI H-9000NAR を使用し、加速電圧 300 kV で観察した。

浸炭後の硬さ分布は、マイクロビッカース硬さ計を用いて測定した。測定荷重は 2.94 N とし、横断面において最表層部を基準として、半径方向への距離（深さ）0.05 mm の位置から試験片中心部まで測定した。

曲げ疲労強度は、応力比 0.1 の曲げ疲労試験における  $10^3 \sim 10^7$  回付近の時間強度を評価した。試験片は歯車の歯底部を想定し、応力集中係数 2 の切欠形状とした。試験片の形状を Fig. 3 に示す。

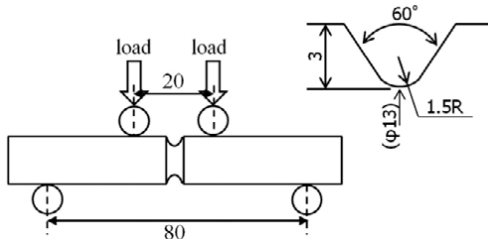


Fig.3. Schematic illustration of 4 point bending test piece.

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 浸炭後の結晶粒サイズ

Fig. 4 に  $N_2$  処理材および  $NH_3$  処理材の結晶粒組織を示す。一般的な浸炭温度、雰囲気である 1203 K での  $N_2$  処理材ではいずれの試料も全面が結晶粒径が  $50 \mu m$  程度の細粒となっている。一方、高温の 1323 K での処理材ではいずれの試料においても内部では数百  $\mu m$  に粗粒化している。表層においては、L-Al 鋼では  $N_2$  処理材、 $NH_3$  処理材ともに粗粒化しているが、M-Al、H-Al 鋼の  $N_2$  処理材では表層の一部で幅  $100 \mu m$  程度の細粒層、 $NH_3$  処理材においては表層全面で幅  $500 \mu m$  程度の細粒層が見られる。以下では、1323 K での  $N_2$  処理材、 $NH_3$  処理材を用いて表層微細粒 + 内部粗大粒の形成に関する調査を行った。

#### 3. 2 N 分布におよぼす雰囲気と Al 量の影響

Fig. 5 に鋼材表面からの N 分布を示す。いずれの試料においても表層部で N 量が上昇していることから、雰囲気から供給された N を吸収したことがわかる。各鋼種において  $N_2$  処理材と比較して  $NH_3$  処理材の方が N 量

		L-Al	M-Al	H-Al
$N_2$	1203 K			
	1323 K			
$NH_3$	1323 K			

Fig. 4. Optical micrographs of carburized steels.

が高く内部まで拡散している。また、それぞれの処理においてAl量が多い鋼種ほど表層N量が多い傾向がある。そこで、表層N量をAl量で整理した (Fig. 6)。各々の処理において表層N量はAl量に比例して増加しており、その傾きは原子分率でおおよそ1:1となっている。

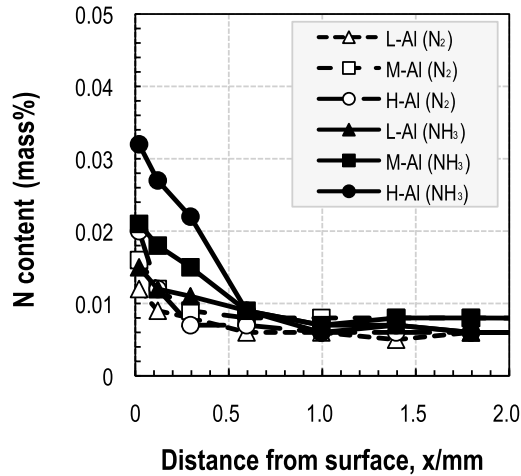


Fig. 5. N content profiles in carburized steels.

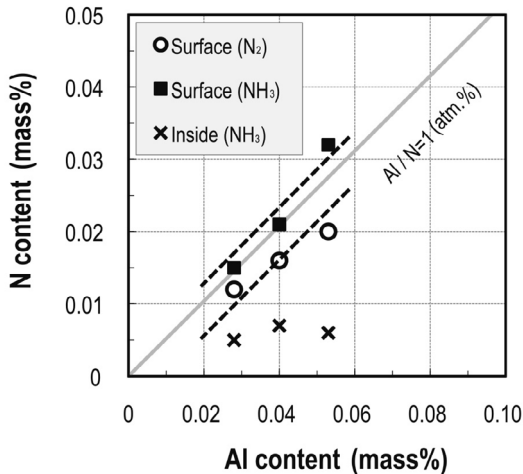


Fig. 6. Relationship between N contents and Al contents of carburized steels.

ここで鋼中 Al, N 量について考えると、それぞれ析出量と固溶量に分けることができ、Fig. 7 (a) に模式的に示すように Al, N の固溶限と Al : N = 1 : 1 (原子分率) の傾きの直線を用いて分離することができる。Fig. 6 で鋼材表面において N 量が Al 量に対して 1 : 1 の傾きとなるように増加することは、Fig. 7 (b) のように鋼種間で固溶 N が同量となるように変化したためと推定される。また、前述のように N は雰囲気から吸収したものと考えられるため、鋼材表面では固溶 N 量が雰囲気と平衡する値まで増加し、それに応じて全 N 量および析出 N 量も増加していると推定される。Fig. 8 は、NH<sub>3</sub> 処理材、N<sub>2</sub> 処理材の表面、内部における全 Al, N 量の分析値と

溶解度積の文献値<sup>9)</sup> から計算した AlN 量を縦軸、抽出分析によって実測した AlN 量を横軸に整理し比較した結果を示す。計算値と実測値はよく一致しており、鋼中の N はこの溶解度積により算出される固溶量と析出量となっていることが確認された。

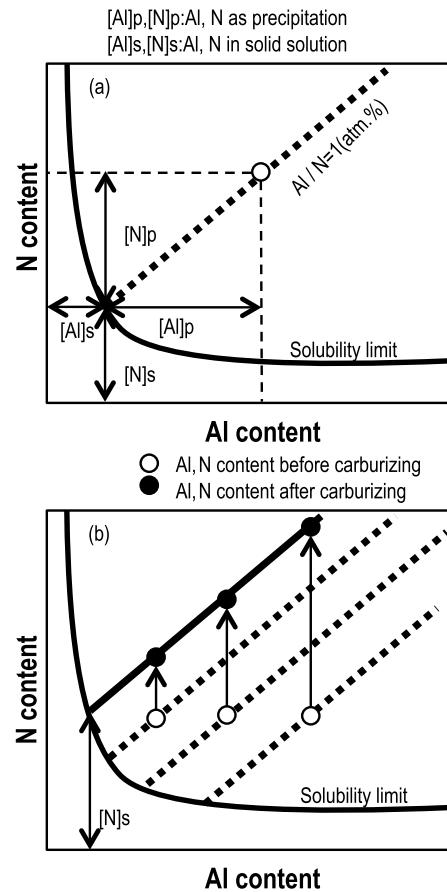


Fig. 7. Schematic diagrams of Al-N solubility map(a) and change in Al, N content during carburizing(b).

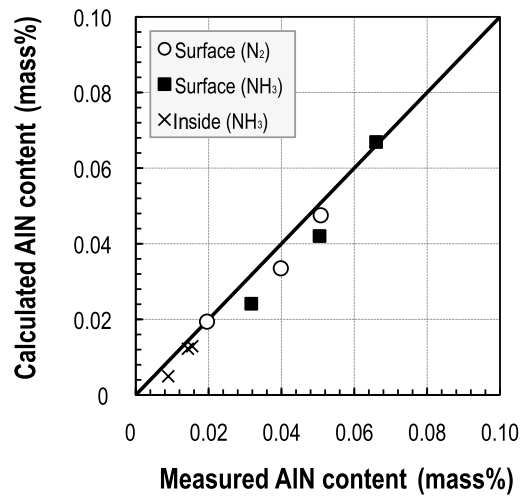


Fig. 8. Relationship between AlN content measured by extraction residue analysis and AlN content calculated.

溶解度積<sup>9)</sup>から計算した固溶限と原子分率で Al : N=1 : 1 の傾きの直線を Fig. 6 に追記した結果を Fig. 9 に示す。平衡固溶 N 量は N<sub>2</sub> 処理材 (0.005 %) よりも NH<sub>3</sub> 処理材 (0.008%) の方が多いことがわかる。

N<sub>2</sub> 雰囲気での熱処理中の鋼材表面の固溶 N 量は雰囲気中の N<sub>2</sub> 分圧, 温度, 合金元素量の関数として表すことができる<sup>10), 11)</sup>。浸炭表層部の成分を 0.70C-0.75Mn-1.15Cr, 浸炭温度を 1323 K とすると鋼材表面の平衡 N 量は,

$$\log \frac{\%N}{\sqrt{P_{N_2}}} = -1.497$$

となる。ここで, %N は平衡固溶 N 量 (mass%), P<sub>N<sub>2</sub></sub> は N<sub>2</sub> 分圧 (atm) である。本研究での N<sub>2</sub> 処理では全圧 1500 Pa ≒ 0.015 atm であるため, 固溶 N 量は 0.004 mass% となり前述の固溶 N 量とほぼ一致することから, 鋼材表面において固溶 N 量が雰囲気 N<sub>2</sub> と平衡する値まで増加し, それに応じて全 N 量および析出 N 量も増加していることがわかる。

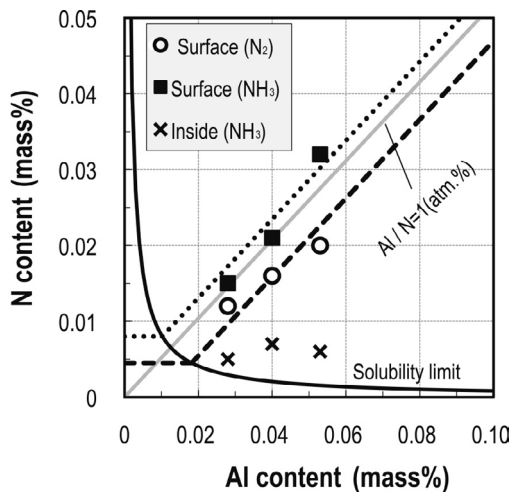


Fig. 9. Comparison of Equilibrium N content with measured N content.

一方, NH<sub>3</sub> 雰囲気では, NH<sub>3</sub> の方が N<sub>2</sub> よりも N の供給能力が高いため固溶 N 量が多くなったと考えられる。

Fig. 5 の全 N 量分布と溶解度積<sup>9)</sup>から固溶 N 量分布を計算すると, Fig. 10 のようになる。各処理においては Al 量の増加に伴い拡散距離は浅くなっている。これは析出が伴うと拡散に寄与できる固溶 N が減るため<sup>12)</sup>と考えられ, 過剰な Al の添加は N の拡散距離, ひいては微細化層の厚さの縮小につながると推定される。ただし, Fig. 7 からわかるように Al 添加量の増加に伴って AlN 析出量は増加しピン止め力の観点からは高 Al の方が有利であるため, 微細化層の厚み制御には拡散距離と

析出量の兼ね合いを考慮して Al 添加量を制御する必要がある。固溶 N の拡散距離を処理間で比較すると, N<sub>2</sub> 処理材よりも NH<sub>3</sub> 処理材の方が拡散距離が深い。これは NH<sub>3</sub> 処理材では N の供給量が多い分, 析出が生じても拡散に寄与できる固溶 N 量も多く内部まで拡散できたためと考えられる。

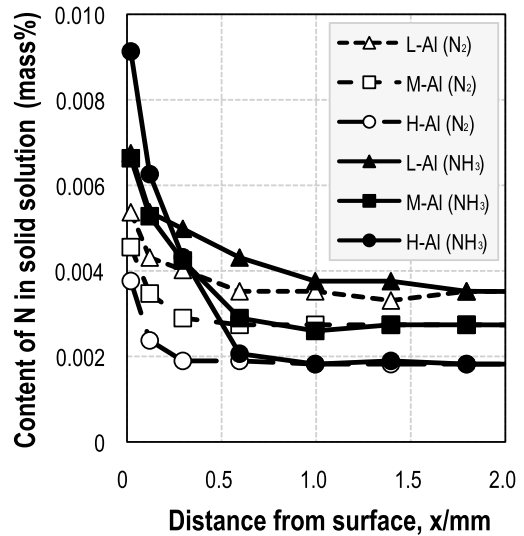


Fig. 10. Solute N content profiles in carburized steels.

### 3. 3 ピン止め力に関する考察

結晶粒粗大化におけるピン止めエネルギーは下記式で表されることが知られている<sup>2)</sup>。

$$\Delta G_{pin} \approx \frac{3 \sigma V f_v^{2/3}}{4 \bar{r}} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

ここで,  $\Delta G_{pin}$  はピン止めエネルギー,  $\sigma$  は粒界エネルギー,  $V$  はモル容積,  $f_v$  はピン止め粒子の体積分率,  $r$  はピン止め粒子の半径である。

Fig. 11 は AlN の TEM 像を示す。いずれの試料においても AlN のサイズは 100 ~ 200 nm 程度で同等であったため  $\Delta G_{pin}$  はピン止め粒子量の 2/3 乗に比例して増加することになる。Fig. 5 の N 量から AlN 量を求め, 2/3 乗して距離で整理すると Fig. 12 のようになる。N<sub>2</sub> 処理材と比較して, NH<sub>3</sub> 処理材の方が内部までピン止め力が高く維持されており, Fig. 3 の観察で NH<sub>3</sub> 処理材の方が深くまで安定して微細粒層が観察された結果と矛盾しない。各試料で観察された微細粒/粗粒の境界位置ではおおよそ 0.10 mass%<sup>23)</sup> 程度になっていることから, 今回の浸炭条件においてはこれに相当する析出状態となるように成分の Al 量, N 分布を制御することで, 表層微細粒層の厚み制御が可能であると考えられる。

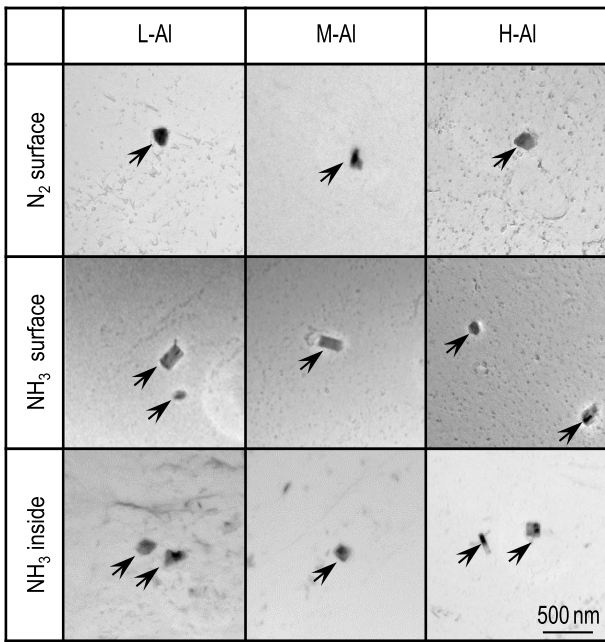


Fig. 11. TEM images of AlN in carburized steels.

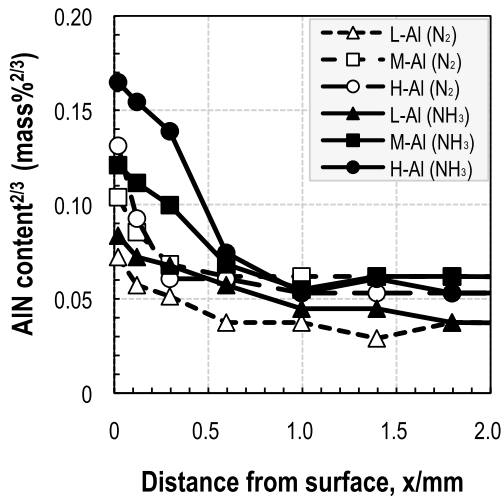


Fig. 12. AlN content distributions of the steels after carburizing at 1323 K.

### 3. 4 機械的特性

Fig. 13 に鋼材表面からの C 分布の一例として M-Al 鋼の N<sub>2</sub> 処理材および NH<sub>3</sub> 処理材の C 濃度分布を示す。雰囲気ガス種によらず C 濃度分布は同等であることを確認した。Fig. 14 に表層細粒 + 内部粗粒材 (Fine/Coarse : NH<sub>3</sub> 1323K M-Al), 細粒材 (Fine/Fine : N<sub>2</sub> 1203 K M-Al), 粗粒材 (Coarse/Coarse : N<sub>2</sub> 1323 K L-Al) の硬さ分布を示す。表層では粒径によらず硬さは同程度であるが、内部では粗粒のものの方が硬い。材料表層において結晶粒径が硬さに影響を与えないのは、表

層では焼入性が劣位な微細粒でも上部臨界冷却速度に対して実際の冷却速度が十分に早いため、結晶粒径によるマルテンサイト変態量の差が無いと推定される。一方、材料内部では上部臨界冷却速度よりも冷却速度が遅く、上部臨界冷却速度が遅い粗大粒の方がマルテンサイト変態量が多く硬くなったものと推定される。このように、材料内部を粗粒化することで表層の結晶粒径によらず内部の硬さが上昇することが確認された。

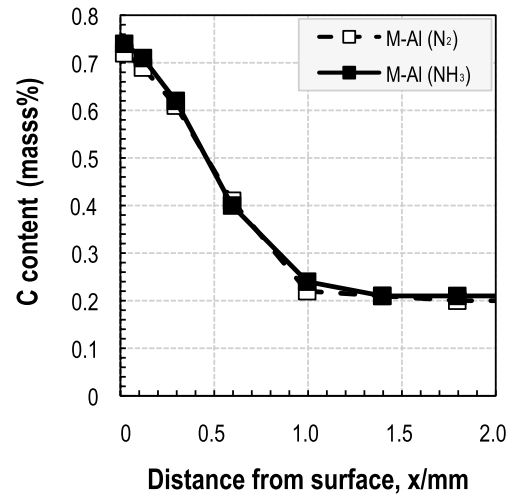


Fig. 13 C content profiles in carburized steels.

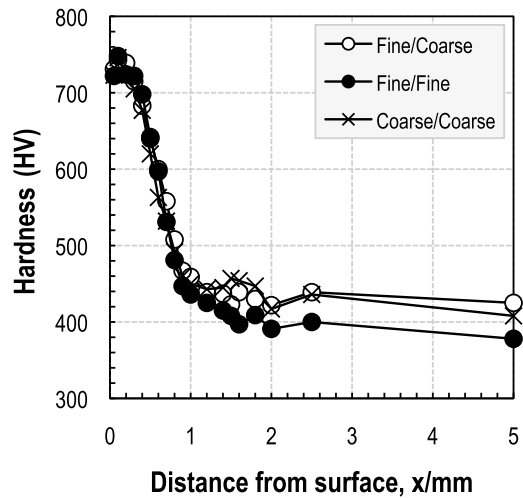


Fig. 14. Hardness profiles in carburized steels.

Fig. 15 に表層細粒 + 内部粗粒材, 細粒材, 粗粒材の曲げ疲労試験結果を示す。表層細粒 + 内部粗粒材の高応力域の低サイクル寿命は、細粒材に対して優れている。粗粒材と比較しても同等程度であることから、内部の結晶粒サイズによるき裂進展律速となっていると推定される。一方、低応力域では表層細粒 + 内部粗粒材は微細粒材と同等以上の寿命を有することがわかった。

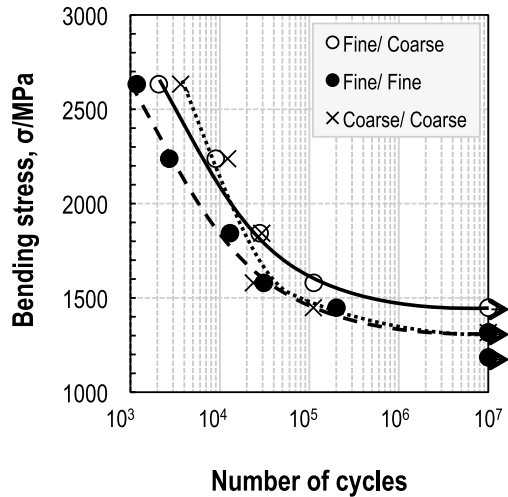


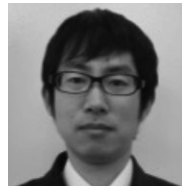
Fig. 15. Bending fatigue properties of carburized steels.

## 4. 結 言

- (1) 鋼材成分のAl, N量の適正化および雰囲気から侵入するN量の制御を利用してピン止め力を部材内で傾斜させることで部材の表層部は微細粒, 内部は粗大粒とすることができる。
- (2) 表層部は微細粒, 内部は粗大粒とすることで部材内部の焼入性および疲労特性が向上することが確認された。

(文 献)

- 1) 杉山道生: 熱処理, 37(1997), 154.
- 2) T. Nishizawa, I. Ohmura and K. Ishida: Mater. Trans. JIM, 38, (1997), 950.
- 3) 紅林豊, 中村貞行: 電気製鋼, 65(1994), 1, 67.
- 4) 嬉野欣成, 中野修, 福田耕一, 藤原輝元, 福田康弘: Toyota Tech. Rev., 52(2002), 84.
- 5) 藤堂尚二, 堀本雅之, 西澤泰二: 材料とプロセス, 19(2006), 1221.
- 6) 安東知洋, 森田敏之, 井上圭介: 電気製鋼, 84(2013), 1, 13.
- 7) 中山恭平, 宮崎貴大, 井上圭介: 電気製鋼, 85(2014), 2, 133.
- 8) E. C. Bain: Function of Alloying Elements in Steel, (1939), 55.
- 9) W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and W. C. Walton: Trans. ASM, 46, (1954), 1470.
- 10) 盛利貞, 新名恭三, 一瀬英爾, 諸岡明: 日本金属学会誌, 27(1963), 49.
- 11) 盛利貞, 一瀬英爾, 丹羽康夫, 久我正昭: 日本金属学会誌, 31(1967), 887.
- 12) J. Takada, H. Matsumoto and H. Kuwabara: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 39(1992), 314.



安東知洋



井上圭介