

窒化および軟窒化された部品の 金属組織試料作製

アプリケーション ノート

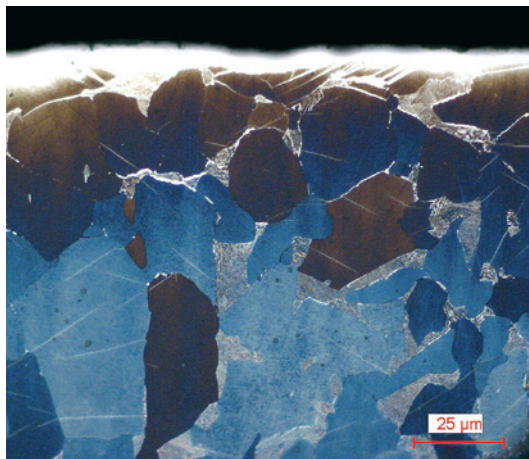
窒化とは、鉄の表面を窒素と結合させることで、部品の耐摩耗性を向上させる熱化学的プロセスです。**軟窒化**では、窒素だけでなく、少量の炭素も処理に関与します。結果、化合物層（「白い層」）と化合物層直下の拡散層からなる窒化層が形成されます。

ガスや塩浴を用いた窒化・軟窒化処理は、20世紀初頭にドイツやアメリカで開発されました。イオンまたはプラズマ窒化の開発は1930年代に始まりましたが、商業的に利用されるようになったのは1970年代です。3つの窒化方法にはそれぞれ利点があり、どの方法を選択するかは、窒化部品の具体的な用途によって決定されます。

窒化処理は、炭素鋼、低合金鋼や鋳鉄などに高硬度で耐摩耗性のある層を形成します。さらに、疲労強度を大幅に向上させ、窒化された表面を酸化させることで、耐食性を向上させています。

窒化・軟窒化処理が他の表面硬化処理に比べて優れている点は、処理温度が低いことです（500～600℃）。580℃が望ましいとされています。部材は多くの場合、主な特性に悪影響なく最も硬化・強化した状態に窒化処理することが可能です。さらに、低温プロセスの利点として、歪み（ゆがみ）のリスクが低いことが挙げられます。その結果、最終的な寸法に加工することができ、窒化後の研削や矯正など、コストのかかる仕上げ作業は必要ありません。

窒化処理や軟窒化処理は、主に、機械工学や自動車産業のバルブ、カムシャフト、



窒化鋼、Beraha試薬によるカラーエッチング

ピストンロッドなどの鉄製部品に使用されます。他にも、切削工具や大型の成形金型にも使用されています。また、ポンプやギアハウスなどの鋳鉄部品にも窒化処理を施すことができます。窒化および軟窒化された部品の金属組織は、主に窒化処理の制御から層検査で使用されます。白層、拡散層、および多孔質層を測定して評価します。さらに、使用済み部品の故障分析を実施して、欠陥のある材料、表面の劣化、または窒化処理が要因であるかどうかを確認します。



窒化処理された部品の試料作製における困難。

- 層の欠けおよび亀裂

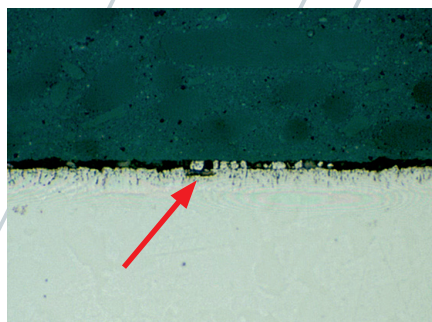


図1: 試料と埋込樹脂との間の収縮ギャップは窒化層の剥がれや研磨剤の埋まりを発生することがあります。
500x

- 丸みを帯びたエッジ



図2: エッジの保持がないと、層は高倍率で焦点が合いません

解決方法:

- 適切な埋込み
- SiC研磨紙による平滑研磨
- ダイヤモンドによる精研磨
- ハードクロスでのダイヤモンド研磨

窒化層の形成と組成

窒化温度では、窒素は鋼の表面に拡散して鉄と反応し、最大6 wt %のNを含む γ' 窒化鉄(Fe_4N)を形成します。窒素を増やすと、 ϵ 相(Fe_3N)が形成され、最大11 wt %のNを吸収することができます。これらの2つの窒化鉄相 $\epsilon+\gamma'$ は、鋼がナイトールでエッチングされたときに白色のままであるために「白色層」とも呼ばれる化合物層を形成します。この化合物層は他の金属を含まず、鉄と窒素で形成された非金属相で構成されており、「窒化物セラミック」と呼ぶことができます。化合物層の外側には多孔質のゾーンがあります(図3を参照)。

γ' 窒化物と ϵ 窒化物の割合は、鋼の炭素含有量に依存します。炭素含有量が多いと ϵ の形成が促進され、炭素含有量が少ないと γ' 窒化鉄が多く形成されます。

光学顕微鏡で化合物層中の ϵ と γ' の窒化鉄の違いを見るには、非常に特殊で難しいエッチング方法を用いる必要があります。組成の正確な分析は、深部を透過する放射線を用いた定量的構造X線分析によってのみ可能です。

化合物層は比較的硬く、窒化物を形成している合金元素の含有量が増えたと硬さが増し、同時に層の深さが減少します。窒化炭素鋼は表面硬度300~400HV、合金鋼では700HVから1000HV以上です。

化合物領域の下には、固溶体中の窒素を含む拡散領域があります。さらに、拡散領域はアルミニウム、モリブデン、クロム、タングステンなど、鋼のさまざまな合金元素によって形成される安定した金属窒化物を含んでいます。

サブ顕微鏡レベルの微細な分布をしているため、低炭素鋼の拡散領域にある窒化物は、金属組織試料をエッチング

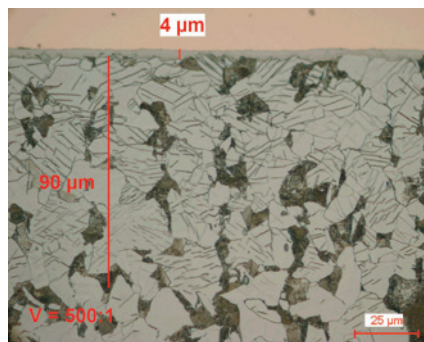
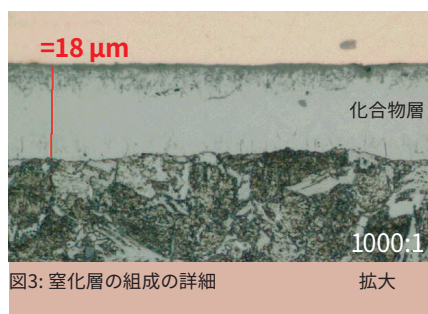


図4: 45分/300°Cの加熱後の軟窒化炭素鋼を1%ナイトールでエッチングしたもので、拡散領域に針状になった窒化物が見られます。

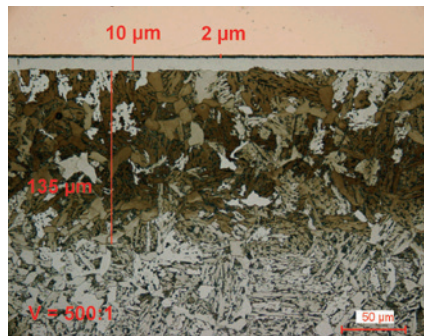


図5: 合金鋼に軟窒化処理を施し、1%のナイトールでエッチングしたところ、暗色の拡散領域と、暗色の酸化被膜を持つ白色の化合物層が見られます。

した後は、一般的には見るできません。しかし、試料を焼戻し温度(200~400°C、15~30分)に加熱すると、固溶した窒素が γ' 窒化物として針状に析出します。この針状の窒化物をエッチングすると、拡散領域が視認できるようになり、その厚さを測定することができます(図4)。

合金鋼の場合、拡散領域はナイトールで暗くエッチングされますが、光学顕微鏡では窒化物を解像することはできません(図5)。

白色層と拡散領域の厚さは様々なパラメータに依存し、その中でも最も重要なパラメータは、時間、温度、鋼の組成です。用途要件に応じて、白色層は0~20 μmの間、拡散領域は最大0.8 mmとすることができます。

窒化プロセスと窒化部品の応用

窒化の前に、部品を徹底的に洗浄し、脱脂する必要があります。研削屑、油、金属片などで表面が汚染されていると、窒化層の形成が不均一になります。これにより、コーティングに亀裂が生じ、剥がれや腐食の原因となります(図6、7参照)。洗浄後、部品は乾燥、予熱され、実際の窒化環境に移されます。

さまざまな窒化処理は、主に窒素源とエネルギー供給によって区別されます。塩浴窒化法、ガス窒化法、プラズマ窒化法は、投資コスト、処理時間、環境、安全性、品質の面で、それぞれ異なるメリットがあります。窒化処理や軟窒化処理された表面の特性は、多くの場合、製造プロセスとは無関係です。

必要な硬化層深さは、窒化処理された部品の用途によって決まり、窒化処理の温度と時間によって調整することができます。

次の段落では、さまざまな窒化処理と、窒化処理された部品の用途についてについて簡単に説明します。

塩浴軟窒化処理

塩浴軟窒化処理は、ガスまたは電気で加熱されたるつば炉で行われます。るつばに好ましい材質は、チタンです。

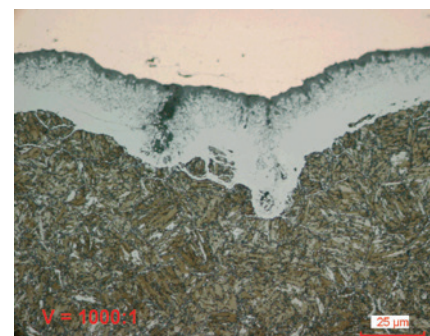
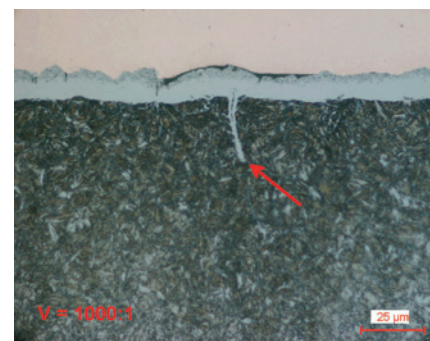


図6および図7: 鋼材の中や表面に不純物があると、窒化物層の不良箇所が発生し、割れや腐食の原因になります。

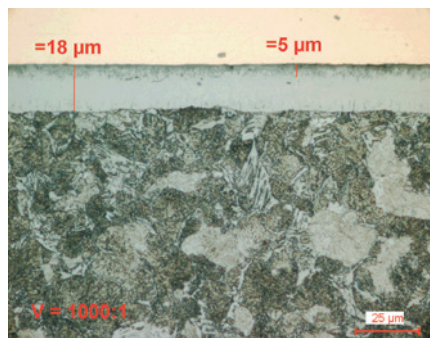


図8: 塩浴軟窒化した合金鋼 (16MnCr5) を1%ナイトールでエッチングしたもので、拡散領域は暗色でエッチングされ、多孔領域を持つ化合物層は白色に見えます。

350°Cに予熱した後、部品はチャージラックに吊るすか寝かせるか、ステンレス製またはインコネル製のバスケットにバルク材料のように入れるかを行い、塩浴中に浸漬します。塩浴は、アルカリシアン酸塩とアルカリ炭酸塩で構成されています。浸漬した部品の表面との酸化・熱反応により、窒化温度でアルカリシアン酸塩は窒素と炭素を放出し、部品の表面に拡散します。少量の炭素が常に表面に拡散するため、塩浴では純粋な窒化は不可能です。通常のプロセスパラメータは580°Cで90分です。

塩浴の活性窒素放出剤は、アルカリシアン酸塩です。シアン酸イオンの反応により、浴中のアルカリ炭酸塩の量が増加します。有機ポリマーを添加することで、最適なシアン酸塩含有量が再び補充されます。

軟窒化後、酸化性の塩浴 (380~420°C) で急冷すると、表面に黒色の酸化鉄 (Fe_3O_4) が生じます。化合物層の細孔を埋め、さらなる防食効果を発揮します。室温まで冷却した後、用途に応じて研磨し、再酸化を行うことができます。軟窒化層は、摩耗、擦り傷、摺動摩擦、腐食に対して特に高い耐性を持ちます。多孔質の表面は潤滑剤を保持することができ、例えばカムシャフトの走行性を高めることができます。(図8)

塩浴軟窒化処理は、迅速かつ柔軟で経済的なプロセスです。代表的な用途は、ピストンロッド、クランク、カムシャフト、

バルブ、ギアなどの自動車部品です。さらに、窒化処理を受けた部品は、航空機産業や海洋産業、機械工学の分野でも使用されています。

ガスによる窒化・軟窒化処理は、一般的に、ガス循環の良い密閉式のベル型窒化炉で行われます。このプロセスは、主にアンモニアの解離の度合いによって制御されています。アンモニアガスは、500~520°Cで鋼の表面と反応して分解した窒素を放出して、鋼の表面に拡散します。ガス窒化は比較的低い温度で行うため、処理時間は40~80時間です。また、炭素を含むガスを添加することで、ガス軟窒化も可能です(図9、10)。その結果、処理時間が短縮されます。

化合物層と拡散領域の形成と特性は、塩浴室化の場合と同様です。しかし、ガス窒化では化合物層の厚さをより正確に制御でき、完全に抑制することも可能です。これにより鋼表面の硬度が非常に高くなりますが、脆性は高くなりません。振動やねじれなどを原因とする機械的なひずみに、有益な効果を有する深い拡散領域を生成することができます。焼結鋼のように、ボアホール、アンダーカット、キャビティのある部品は、レトルト内を循環するガスがあらゆる部分に容易に入り込むため、ガス窒化に適しています。窒化してはならない部分のマスキングには、銅メッキや特殊な耐性材料を使用することができます。ガス窒化部品は、機械のスピンダル、延性鉄のポンプハウジング、ドアロック機構、ウォーターポンプのコンポーネント、ガスコンプレッサー用のピストンなどが代表的です。

プラズマ窒化・軟窒化処理は、窒素-

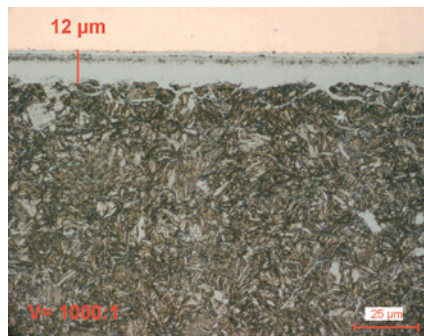


図9: 合金鋼 (42CrMo4) を510°C/36時間でガス窒化し、1%のナイトールでエッチングした結果、暗色の拡散領域、多孔領域を有する白色の化合物層が見られます。

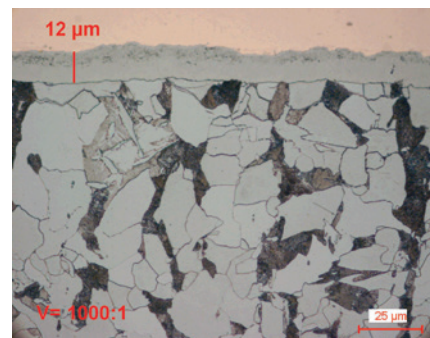


図10: ガス窒化炭素鋼、580°C/1.5時間

水素雰囲気中で、400~600°C、約50~500Paの圧力で行われます。窒化処理では、メタンなど、炭素を含むガスを添加します。プラズマは真空チャンバー内で高電圧で生成され、加工部品が陰極、真空容器が陽極となります。窒素と水素はそれぞれ独立したガスとして真空チャンバー内に運ばれるため、窒素と水素の比率を制御することで、化合物層の厚さや組成を変化させることができます。そのため、低炭素鋼だけでなく、オーステナイト鋼、冶金鉄鋼、耐火金属などもプラズマ窒化することができます。

プラズマ窒化を行うと、気孔のほとんどない非常に精密な表面仕上げが得られ、高精度な研磨が可能になります(図11、12)。プラズマ窒化処理・軟窒化処理されたカムシャフトやクランクシャフトは、気孔率が低いいため、高性能なモーターなどに使用されています。プラズマ窒化では窒化物層の種類が豊富になるため、応用分野也多岐にわたります。例えば、大型プラスチック押出金型や車体ブラッキング金型などの成形金型、ステンレス深絞り用金型、鍛造金型、熱間鍛造金型、押出金型などの表面処理などが挙げられます。その他の具体的な用途には、耐食性エンジンバルブ、高速度鋼切削工具、および機械工学における多くの用途が含まれます。

窒化鋼の金属組織学における試料作製の課題

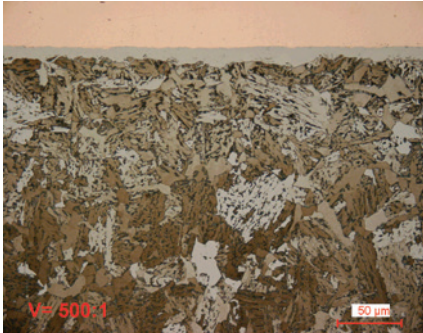


図11: 合金鋼 (16MnCr5N)、プラズマ軟窒化処理、570°C/6時間

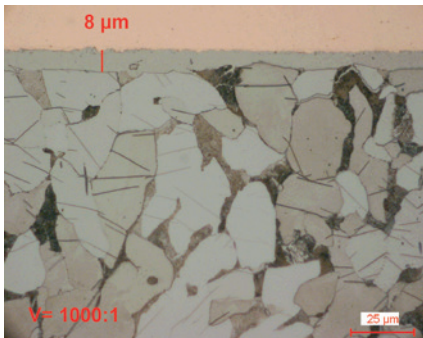


図12: 炭素鋼、プラズマ軟窒化処理、570°C/6時間。どちらの窒化物層も多孔領域がなく、非常に良い表面仕上げになっています。

窒化処理された部品の製作時に問題となるのは、多孔領域の欠け落ちや、化合物領域の亀裂です(図1、2、13参照)。この損傷は、ほとんどの場合、最初の研磨工程で発生します。誤った埋込みをしたり、柔らかい布で長時間研磨したりすると、エッジ(角)が丸くなってしまいます。塗膜の評価は1000倍の倍率で行われるため、角に丸みがあると、厚さの測定に誤りが生じてしまいます。

窒化鋼の試料作製に関する推奨事項

窒化物層への損傷を避けるために、金属組織学的な目的に適した水冷式の切断機で慎重に**切断**することを推奨します。切削加工には、窒化処理された部品の硬度に応じて、酸化アルミニウムのホイールが選択されます。これは通常、中程度に硬質から軟質の切断ホイールです。

埋込み:収縮ギャップを避けるため、織

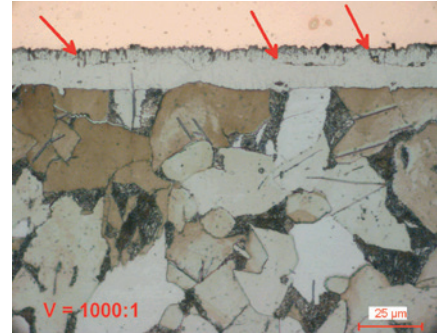


図13: 試料作製中に発生する皮膜の亀裂。

維強化樹脂を用いた熱圧着による埋込みを推奨します(デュロファスト)。埋込み前に切断した試料を薄い純銅箔(0.05mm)で包むと端部(角)の保持が良好になります。*

また、銅色は埋込み用樹脂に対する皮膜のコントラストを増強します。これは、

* ホイールをハサミの刃でリボンのように伸ばし、瞬間接着剤で試料に貼り付け、巻き付けてから、再び貼り付けます。その後、余分なホイールを表面に折り曲げ、指先や爪でしっかりと押さえます。試料表面の銅箔は、その後の平滑研磨で除去されます。

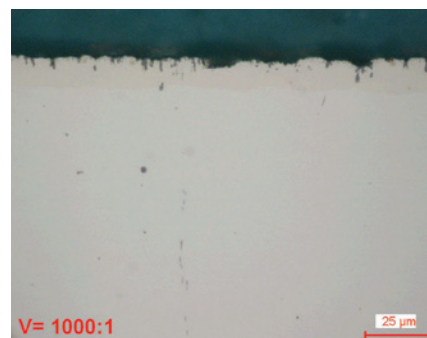


図14: 合金鋼 (16MnCr5N)、塩浴窒化処理、銅箔なしで埋込み。窒化物層の剥離があり、薄い酸化物層が埋込み樹脂と区別できません。

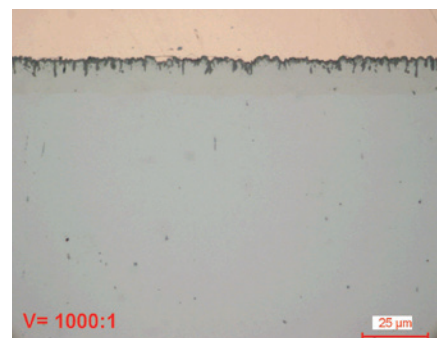


図15: 図14と同様に、銅箔の埋込みをすると、銅箔の色に対して暗色の酸化膜がはっきりと見えます。層は十分に保持されています。

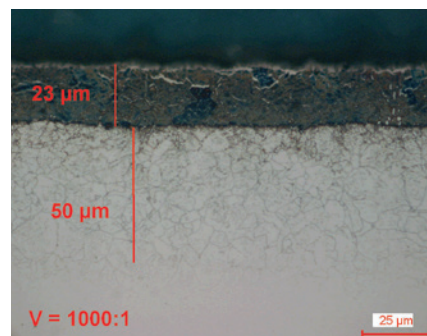


図16: 高合金鋼 (X45CrSi9V)、塩浴軟窒化処理、酸化処理、1%ナイトールでエッチング、拡散領域は暗色にエッチングされ、化合物層は埋込み用樹脂と区別できません。

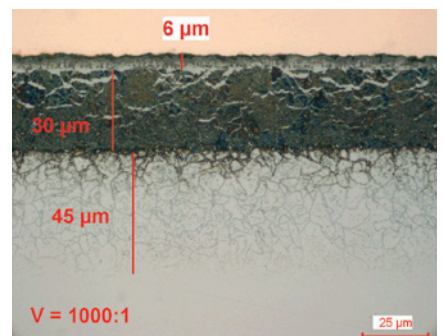


図17: 図16と同様に、銅箔の埋込みをすると、銅箔に対して化合物層がはっきりと見え、測定することができます。

特に、酸化した部品を取り扱う際に役立ちます(図 14 と 15、16 および 17を比較)。

研磨および琢磨:平滑研磨は、炭化ケイ素製のフォイル/ペーパー#180または#220で行われます。縁ダレを確実に保持するためには、剛体円板(MD-Largo)にダイヤモンドを使用して精研磨することが重要です。続いて、サテン織りのアセテートクロス(MD-Dac)上でダイヤモンド琢磨を行い、1 μmのダイヤモンドまたはコロイダルシリカで簡単な最終琢磨を行います。以下の方法で、窒化鋼について、再現性の高い結果が得られました。試料の大きさや皮膜の種類によっては、研磨時間を若干変更することができます。

エッチング:窒化処理された皮膜は、まずエッチングされていない状態で検査され、多孔領域、ポアの形状とサイズが評価されます。1~3%のナイトールでエッチングすると、白色の化合物層と、合金鋼では暗色の拡散領域が見られます。良い窒化層には、非常に優れた基材が不可欠です。初期表面の亀裂、内包物、バンディング変形は、窒化層の品質に決定的な影響を与えます。したがって、基材の構造を評価することも重要です。低炭素鋼では、試料を300°Cで45分間加熱した後、1%のナイトールでエッチングすることにより、拡散領域を特定することができます(図4参照)。

まとめ

窒化とは、鉄の表面を窒素で強化することにより、部品の耐摩耗性や耐食性を向上させる熱化学的なプロセスです。塩浴軟窒化法、ガス・プラズマ窒化法、ガス・プラズマ軟窒化法の3つの窒化法があります。窒化処理や軟窒化処理では、化合物層と拡散領域からなる非常に硬い表面が形成されます。窒化層の金属組織学は、主に品質管理や窒化工程の管理、故障解析に用いられます。窒化層を試料作製する際の主な問題は、エッジが取れて丸みを帯びることと、研磨・琢磨時の層の割れや欠けで

研磨

工程		PG	FG
	作業面	研磨フォイル/ 研磨紙	MD-ラルゴ
	砥粒	種類	SiC
		サイズ	#220
	懸濁液/ ループリカント	水	ダイヤプロ アレグロ/ラルゴ9
	rpm	300	150
	加圧力[N] 試料	25	25
	時間(分)	必要に応じて	5

琢磨

作業工程		DP 1	DP 2	OP*
	作業面	MD-Dac	MD-Nap	MD-Chem
	砥粒	種類	ダイヤモンド	ダイヤモンド
		サイズ	3 μm	1 μm
	懸濁液/ ループリカント	ダイヤプロ Dac3	DiaPro Nap B1	OP-A または OP-U ノンドライ
	rpm	150	150	150
	加圧力[N] 試料	30	25	15
	時間(分)	6	1	1

表1: 窒化鋼の試料作製方法、埋込径30 mm、直径300 mmの半自動研磨機テグラミンを使用。

ダイヤプロの代替として、多結晶タイプのダイヤモンド懸濁液P、9 μm、3 μm および 1 μmと緑色/青色のループリカントを併用できます。

* オプションの工程

窒化された鋼の試料作製方法

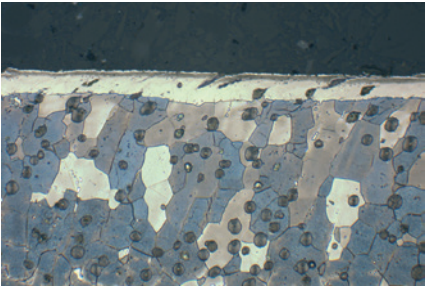


図18: フェライト球状鉄、ガス窒化、3% ナイタールでエッチング。500x

す。熱間埋込の前に、薄い銅箔で試料を慎重に包むことで、この問題を克服できます。精研磨に対し、炭化ケイ素研磨フォイル/紙、精研磨用ダイヤモンド円板を使用することができ、後者の方がエッジの保持力が高くなります。その後のダイヤモンド琢磨は、その前までの処理によって生じた層の損傷を取り除くために十分行う必要があります。

Struers ApS
Pederstrupvej 84
DK-2750 Ballerup, Denmark
電話 +45 44 600 800
Fax +45 44 600 801
struers@struers.dk
www.struers.com

執筆者

Elisabeth Weidmann, Anne Guesnier,
Struers A/S、コペンハーゲン、デンマーク

謝辞

写真や図面の複製を許可して下さったドイツ、マンハイムの**Durferfrit GmbH**に感謝いたします。
特に、Sabine Riesbeckさんには、試料作製と、1ページおよび図2-17のカラー顕微鏡写真の提供をして下さったことに感謝いたします。

プラズマ窒化試料材料を提供して下さったドイツ、ベスヴァイラーの**Electro GmbH**に感謝いたします。
ガス窒化試料材料を提供して下さったドイツ、レムシヤイトの**Carl Gommann KG**に感謝いたします。

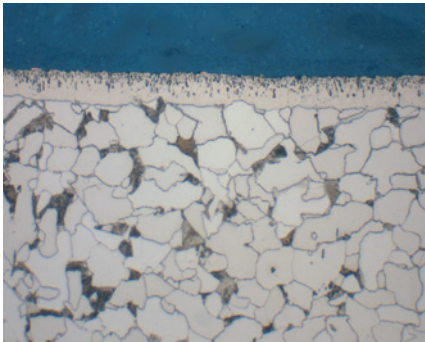
参考文献

Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing,
David Pye, ASM International, 2003

ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and
Microstructure, ASM, 2004

Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen,
Nitrieren und Nitrocarburieren, D. Liedtke u.a.,
expert verlag, Renningen, 2006

Technologie der Salzschnmelzen, Ulrich Baudis
und Michael Kreutz, Die Bibliothek der Technik,
Band 224, verlag moderne industrie, 2001



低炭素鋼の多孔領域を持つ白色層

500x