

# N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S 系雰囲気による鋼のガス浸硫窒化\*

百瀬 治\*\*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 8 (1989), pp. 805-808

## Gas Sulfonitriding of Steels in a N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S Atmosphere

Osamu Momose\*\*

The gas sulfonitriding of steels in a nitrogen base atmosphere was investigated. Test pieces of JIS S45C and SCM440 steels were treated in an atmosphere of the N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S mixed gas at 843 K for 8.1-22.5 ks.

It was confirmed by X-ray diffraction that the surface products were Fe<sub>1-x</sub>S and Fe<sub>3</sub>N in each specimen. In the microstructure of the treated specimens, the compound layer was observed close to the surface and there was a porous layer over the compound layer. The hardness distribution of the treated specimens showed that the hardness gradually increased toward the inner layer and reached a maximum value. The thickness of the compound layer increased parabolically with treating time. From these results it was found that the gas sulfonitriding of steels by the use of the nitrogen base atmosphere was possible.

(Received April 10, 1989)

**Keywords:** sulfonitriding, nitriding, sulfurizing, surface hardening, steel, nitrogen base atmosphere

### I. 緒 言

鉄鋼材料の耐摩耗性や耐焼き付き性の改善を目的とした熱処理法の一つである浸硫窒化法は、熔融塩浴を用いる方法が現在、唯一実用化されているが、これに代わる方法も種々検討されている<sup>(1)</sup>。その一法として、著者らはプロパンを變成して得たキャリアガス(吸熱型ガス)にアンモニアと硫化水素を添加した雰囲気による方法を検討し、吸熱型ガスにアンモニア50%、硫化水素0.01%添加した雰囲気中にて843 Kの温度で処理することにより熔融塩浴法に匹敵する処理が可能であることを明らかにした<sup>(2)</sup>。

近年、浸炭や窒化などの雰囲気熱処理においては、省資源、省エネルギーの観点から、炭化水素を變成したキャリアガスに代わり、窒素ベース雰囲気を用いることが検討され、実用化されつつある<sup>(3)(4)</sup>。

本報は、このような、雰囲気熱処理の動向を考慮して、吸熱型ガスの代わりに、窒素を雰囲気として用いた、ガス浸硫窒化法の開発を目的に、N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S系雰囲気による処理を行い、処理試料の表面に生成した反応生成物のX線回折による同定、断面組織観察、硬さ分布測定などを行い、これまでに報告した、著者らの方法と比較検討したものである。

### II. 実験方法および供試料

本実験には、Table 1に示した組成の機械構造用炭素鋼 S45C(素材寸法、直径16 mm、長さ600 mm)と機械構造用合金鋼 SCM 440(素材寸法、直径19 mm、長さ600 mm)を用いた。これらの鋼はいずれも素材の段階で、1123 Kから油焼入れ、823 Kで焼戻しを行い、直径15 mm、厚さ3 mmの円板状に機械加工し、全面をエメリー紙にて#600まで研磨し、トリクロロールエタンにて洗浄、脱脂して用いた。

ガス浸硫窒化は高純度窒素(純度99.999%以上)にアンモニアおよび硫化水素を添加した雰囲気により843 K、8.1~22.5 ks行った。硫化水素はより安全な処理を行うために、0.4% H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>混合ガス入りボンベより供給した。このため雰囲気中には水素が含まれており、送入した雰囲気の組成

Table 1 Chemical compositions of specimens in mass%.

Designation	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
S45C	0.45	0.18	0.65	0.021	0.021	0.11	
SCM440	0.41	0.24	0.72	0.022	0.019	1.04	0.16

\* 1988年4月日本金属学会習志野大会に発表

\*\* 東海大学工学部(School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka)

は  $\text{NH}_3$ 50%,  $\text{H}_2\text{SO.008\%}$ ,  $\text{H}_2$ 2% 残り  $\text{N}_2$  である. 全ガス流量は  $35 \text{ cm}^3/\text{s}$  とした.

### III. 実験結果および考察

#### 1. ガス浸硫窒化した試料表面の X 線回折および断面組織

ガス浸硫窒化した各試料表面よりえられた X 線回折図形を Fig. 1 に示した. X 線回折図形はこれまでに報告した, 著者らの方法<sup>(2)</sup>や, 片桐ら<sup>(5)(6)</sup>の硫化アンモニウムを用いる方法およびイオン浸硫窒化による方法などと類似の形を示し, ガス浸硫窒化した試料表面には硫化物として,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  や窒化物として  $\text{Fe}_3\text{N}$  が生成していることが認められた.

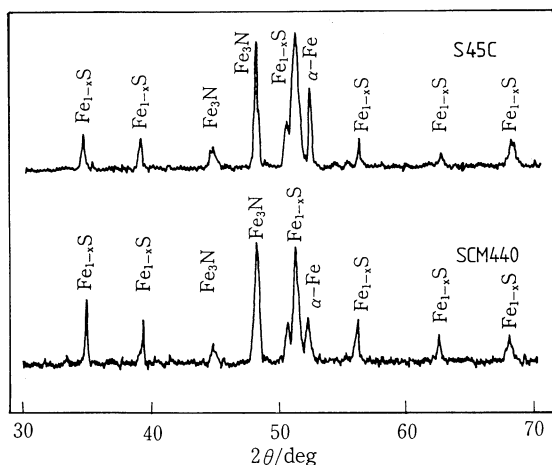


Fig.1 X-ray diffraction patterns of steels, gas sulfonitrided in a  $\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{S}$  atmosphere at 843 K for 14.4 ks.

Fig. 2 に 843 K, 14.4 ks ガス浸硫窒化した各試料の断面顕微鏡組織を示した. いずれも類似の組織を呈し, 表面付近に白色の化合物層と呼ばれる層が存在し, その表面が多孔質になっていることが観察された.

この断面について, X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて, 窒素および硫黄について線分析を行った結果を Fig. 3 に示した. これによると, 硫黄はそのほとんどが試料表面近くに存在し, 窒素は試料表面より試料内部にわた

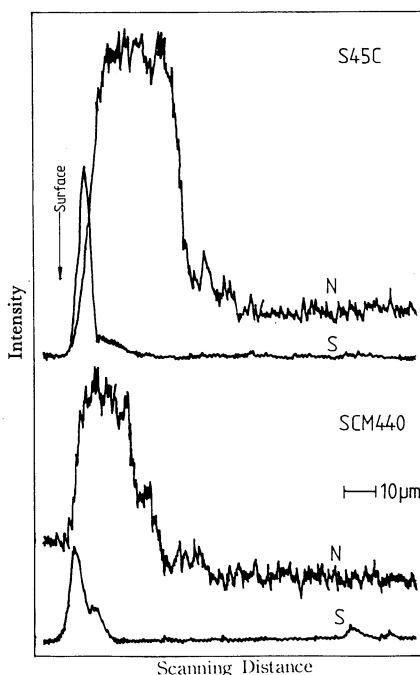


Fig. 3 EPMA line analysis profiles of a cross-section of steels, gas sulfonitrided in a  $\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{S}$  atmosphere at 843 K for 14.4 ks.



Fig. 2 Cross-sectional microstructures of steels, gas sulfonitrided in a  $\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{S}$  atmosphere at 843 K for 14.4 ks.

って存在していることが認められ、試料表面の多孔質な部分は主に硫化物よりなり、その下層の化合物層は窒化物であり、窒素は素地内部へ拡散しているものと判断される。

SCM440においては化合物直下が黒く腐食されることから、素地内へ拡散した窒素がこの部分に顕微鏡では判別出来ないCrなどの微細な窒化物として析出しており<sup>(7)</sup>、S45Cでは試料が焼き入れ、焼き戻し材であるため明確には観察出来ないが、従来の報告<sup>(8)</sup>から、素地内部のフェライト中に鉄窒化物が析出しているものと推定される。すなわち、ガス浸硫窒化した鋼の組織は表面付近に硫化物が存在し、その下層に主に窒化物よりなる化合物層と素地内に拡散した窒素が窒化物として析出した拡散層よりなり、これらの結果はこれまでに報告した著者らの方法により得られた結果と一致している。

本実験で得られた化合物層の厚さは同一時間処理した場合、著者らがこれまでに報告した結果にくらべ、薄くなることが認められた。これは、雰囲気組成の影響と考えられる。著者らがこれまでに用いた吸熱型ガス雰囲気と、本実験に用いた雰囲気の大きな差はCOの有無である。COはNH<sub>3</sub>とともに鋼と反応し炭窒化物を生成し、化合物層の生成を助成する作用がある<sup>(9)</sup>。したがってCOを含有する吸熱型ガス雰囲気を用いた方が化合物層が生成し易く、同一時間処理した時、化合物層が厚くなったものと推定される。

## 2. ガス浸硫窒化した試料の断面硬さ分布

843 K, 14.4 ks ガス浸硫窒化した各試料の断面について、マイクロビッカースを用いて試料表面付近より内部まで硬さ分布を測定した結果を Fig. 4 に示した。硬さ値は表面近くでは低く、層内部に向かうにつれ増加し、化合物層と

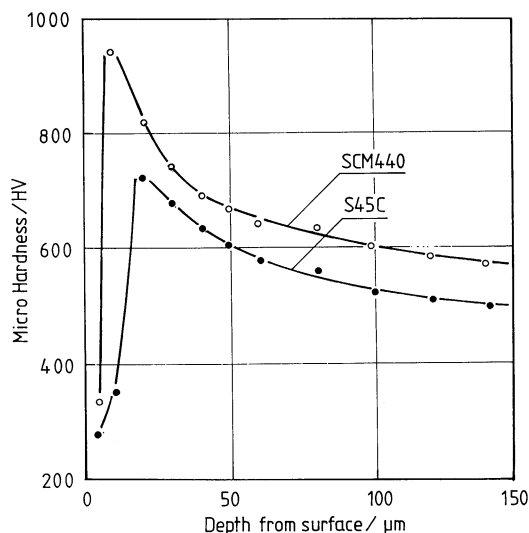


Fig. 4 Cross-sectional hardness distribution of steels, gas sulfonitrided in a N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S atmosphere at 843 K for 14.4 ks.

素地の界面付近で最高値を示した。表面付近の硬さ値が低いのは Fig. 2 に示したように、表面付近が多孔質になっていることによるもので、このような硬さ分布はこれまでに報告した著者らの方法<sup>(2)</sup>や片桐らの硫化アンモニウム法<sup>(5)</sup>および、熔融塩浴法<sup>(10)</sup>などにより得られた結果と類似しており、浸硫窒化の特徴を示すものである。SCM 440は化合物層、拡散層ともに S45C より高い硬さ値を示し、拡散層の硬さ分布の勾配がなだらかとなることが認められた。前述したように、EPMA による線分析の結果などから、硫化物は表面付近のみに存在し、化合物層や拡散層は主に窒化物によって形成されており、硬化機構は窒化処理によるものと同一であると考えられ、窒化処理の場合と同様に、Cr などの合金元素が化合物層硬さや硬さ分布に影響を与えているものと考えられる<sup>(11)</sup>。

以上の結果から、窒素ベース雰囲気によっても、吸熱型ガス雰囲気によるガス浸硫窒化と類似の X 線回折パターンや組織、および硬さ分布が得られることが判明した。したがって、窒素ベース雰囲気を用いても、吸熱型ガス雰囲気を用いた場合と同等のガス浸硫窒化が行えるものと考えられる。

## 3. 化合物層厚さにおよぼす処理時間の影響

前報までの結果から、化合物層の厚さは処理温度と処理時間に依存するが、耐摩耗性改善の観点から処理温度としては 843 K が適当であり、化合物層の厚さは処理温度を変えることにより制御することが実操業上適当と考えられる。

このような観点から、化合物層厚さと処理時間の関係を求めるために、縦軸に化合物層の厚さの平方、横軸に処理時間を Wagner plot<sup>(12)</sup>した結果を Fig. 5 に示した。化合物層の厚さの平方は処理時間に対して直線関係にあり、化合物層の厚さの平方 ( $\xi^2$ ) と処理時間 ( $t$ ) は次式が成立し、化合物層の厚さは放物線則に従って成長する。

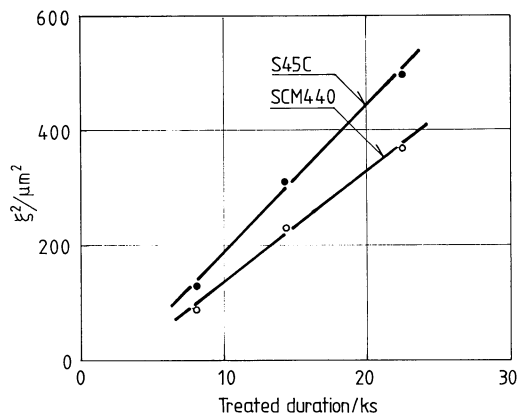


Fig. 5 Wagner plot of the square of compound layer thickness ( $\xi^2$ ) and treating time on gas sulfonitriding of steels.

$$\xi^2 = 2kt + \text{const}$$

$k$ は放物線速度定数で、Fig. 5の直線の勾配から求められることが出来る。

本実験における、反応速度定数 $k$ はS45Cで $0.0127 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 、SCM 440で $0.0102 \mu\text{m}^2/\text{s}$ となりSCM 440の方が反応速度定数が小さい、これは、窒化の場合と同様に鋼中の合金元素であるCr, Moの影響と推定される。一方、吸熱型ガスを用いた場合、 $k$ はS45Cで $0.0148 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 、SCM 440で $0.0118 \mu\text{m}^2/\text{s}$ となり、吸熱型ガスを用いた方が反応速度定数は大きくなることが認められた。これは前述したように雰囲気中のCOの影響と考えられる。

#### IV. 結 言

$\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{S}$ 系雰囲気による鋼のガス浸硫窒化を検討し、次の結果を得た。

(1) X線回折により、処理試料の表面には硫化物( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )や窒化物( $\text{Fe}_3\text{N}$ )が生成することが認められた。

(2) 処理試料の断面顕微鏡組織には表面付近に化合物層が観察され、その表面には主に硫化物よりなる多孔質の存在が認められた。

(3) 処理試料の断面硬さは表面より内部へ向かって増加し、最高値に達するような浸硫窒化処理の特徴である硬さ分布を示した。

(4) 化合物層の厚さは処理時間に対して放物線則に従

って増加する。

以上の結果は、これまでに報告した、プロパン変成キャリアガス(吸熱型ガス)を用いた鋼のガス浸硫窒化と同等であり、 $\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{S}$ 系雰囲気による鋼のガス浸硫窒化が可能であることが判明した。

終わりに、本研究に使用した鋼材の提供を受けました大同特殊鋼(株)および同社主任研究員 大宝雄蔵博士に感謝の意を表します。

#### 文 献

- (1) 百瀬 治, 片桐敏夫: 熱処理, 28(1988), 241.
- (2) 百瀬 治: プレーティングとコーティング, 6(1986), 219.
- (3) 大友清光: 熱処理, 21(1981), 22.
- (4) 山中久彦: 熱処理, 26(1986), 386.
- (5) 片桐敏夫, 藤井京子, 石渡伸一, 大関泰之, 竹内栄一: 日本金属学会誌, 51(1987), 930.
- (6) 片桐敏夫, 藤井京子, 成富光義: 日本金属学会誌, 52(1988), 960.
- (7) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, 66(1980), 1423.
- (8) R. Chatterjee-Fischer: H. T. M., 38(1983), 35.
- (9) 高瀬孝夫, 中村康彦, 牧野正保: 熱処理, 18(1978), 190.
- (10) 岡本康治, 苧野兵衛, 松田昭三, 喜多 清: 熱処理, 20(1980), 105.
- (11) 礮川憲二, 渡辺敏幸: 熱処理, 15(1975), 133.
- (12) 伊藤 滋: 金属表面技術, 33(1988), 542.