

# 粉末ハイスの窒化速度に及ぼす窒化処理条件の影響

Effects of Nitriding Treatment Conditions on Nitriding Rate for P/M High Speed Steel

前田 雅人\*

Masato MAEDA

Synopsis: Nitrided powder metallurgical high speed steel (Nitrided P/M HSS) has high adhesive wear resistance and high toughness, and is used for precision molds, cutting tools and so on. Nitrided P/M HSS is manufactured by nitriding HSS in the form of atomized powder to a predetermined nitrogen content. To obtain sufficient and uniform nitrogen content, optimized nitriding condition is necessary. The purpose of this report is to clarify the factors that have effect on nitrided amount and nitriding rate for P/M HSS powder. As a result, it is revealed that the nitriding rate is influenced by nitriding treatment temperature, nitriding treatment time, powder particle size and the amount of powder surface oxide. It is considered that the nitriding rate of HSS powder is controlled by nitrogen atom diffusion rate through the oxide layer formed on the HSS powder.

Key words: nitriding, nitrided P/M high speed steel, nitriding rate

## 1. 緒言

冷間工具鋼は金型などに使用されており、被加工材と高面圧で接触するため、特に耐摩耗性や耐焼付き性が求められる。金型により高い耐摩耗性等を付与するため、一般に窒化やPVD、CVDといった表面処理が行われている<sup>1)</sup>。しかし、これらの表面処理皮膜は非常に薄いために、金型使用中に皮膜が剥がれやすい傾向にあり、再処理による手直しが必要となっている。これに対し、窒素を高濃度に固溶させた高窒素含有粉末ハイス（以下、窒化粉末ハイス）は、高い硬さが得られ、同じ硬さを有する粉末ハイスよりも微細な炭窒化物が組織中に分散しているため、耐凝着摩耗性や衝撃特性に優れており、また表面処理材のような手直しが不要なことから精密金型や切削工具等に用いられている<sup>2)</sup>。この窒化粉末ハイスは、素材粉末を窒化し、その窒化した粉末をHIP-鍛造する工程により成形されている。粉末の窒素含有量がばらつくと特性が変化するため、安定した窒化処理条件の選定が必要とされる。粉末の窒化処理時には、Fig.1に示す反応素過程により窒化が進行すると想定されるが、どの反応が窒化速度を律速しているかに関する調査は限られており<sup>3)</sup>、素材粉末の最適な窒化処理条件が確立されていないため、窒化量のばらつきが多く安定的に量産するのが難しかった。そこで本報では、窒素ガスを用いた粉末ハイスの窒化速度に及ぼす窒化処理条件の影響について調査した結果を報告する。

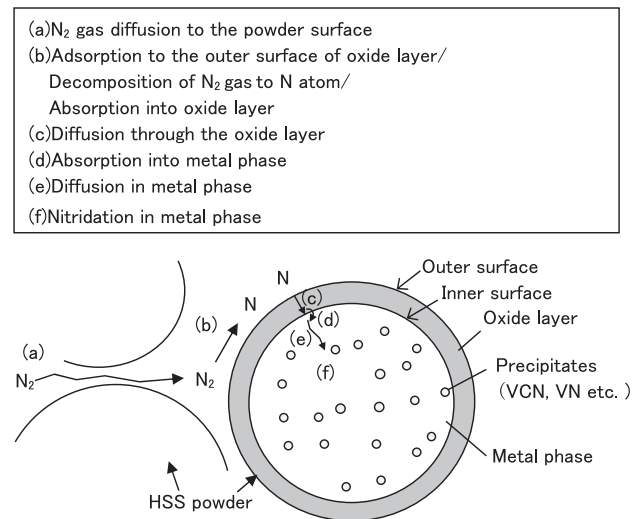


Fig.1 Schematic representation of nitriding process of HSS(high speed steel) powder

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材および窒化処理方法

供試材は、Table 1に示す化学成分の粉末を用いた。粉末はArガスアトマイズにて作製し、45 $\mu$ m以下、45/150 $\mu$ m、150/297 $\mu$ mに分級した。また表面酸化の影響を調査するため、大気中で600 $^{\circ}$ Cに30min加熱した粉末も用意した。窒化処理は、Fig.2 (a) に示す熱処理炉を用いた。窒化はTable 2に示すように、熱処理温度、熱処理時間、

\* 研究開発センター 高合金鋼グループ

Table 1 Chemical composition of HSS powder (O and N in mass ppm, others in mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	W	O	N	Fe
0.97	0.31	0.36	0.14	4.12	5.87	3.69	5.91	50	280	Bal.

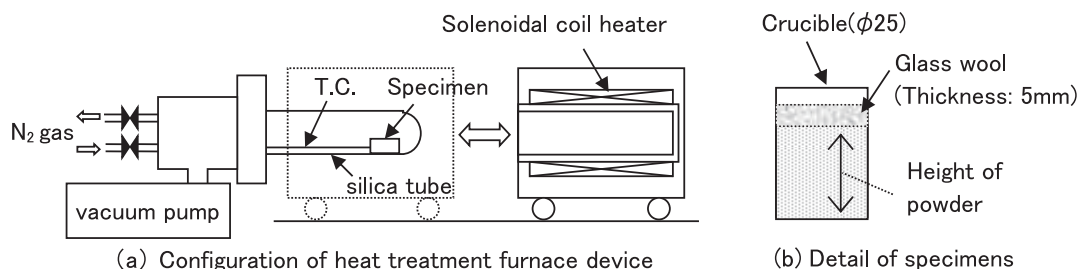


Fig.2 Configuration of heat treatment furnace device and detail of specimen

Table 2 Nitriding conditions

Test No.	Heating temperature (°C)	Holding time (h)	Particle size (μm)		Height of powder filled in crucible (mm)	Oxidation Treatment ※1	Furnace atmosphere	
			Range	Average			Nitrogen partial pressure (kPa)	Flow rate (ℓ/min[ntp])
(1)	830	5	45~150	64	10	Untreated	101	4
(2)	800	5	45~150	64	10	Untreated	101	4
(3)	860	5	45~150	64	10	Untreated	101	4
(4)	830	10	45~150	64	10	Untreated	101	4
(5)	830	15	45~150	64	10	Untreated	101	4
(6)	830	5	45~150	64	35	Untreated	101	4
(7)	830	5	Under 45	34	35	Untreated	101	4
(8)	830	5	150~297	196	35	Untreated	101	4
(9)	830	5	45~150	64	35	Untreated	51	sealed※2
(10)	830	5	45~150	64	10	Treated	101	4

※1: Heat-treating at 600°C-30min. in air by Kanthal furnace

※2: Heat-treating in sealed furnace with N<sub>2</sub> gas under a pressure of 51kPa

粉末粒径、粉末嵩高さ、表面酸化処理の有無（粉末酸化量）、窒素ガス分圧を変化させて実施した。坩堝内に入れる粉末の嵩高さを変えたのは窒素ガスの移動距離の影響を調べるためである。なお、分級した粉末の平均粉末粒径は、Arガスアトマイズで作製した分級前の供試材（297μm以下）を用いて測定した粒度分布から計算により求めている。窒化処理方法の詳細を以下に示す。粉末はFig.2 (b) に示すように坩堝に入れ、粉末が飛散しないよう上部をガラスウールで蓋をした。その坩堝を石英管内に装入し、石英管内を一度真空に引いた後、炉内雰囲気条件に調整した。なお窒素ガス分圧が101kPaの条件は、窒化処理中は窒素ガスを炉内に流し続けた状態で行ったが、51kPaの条件は窒素ガスを流したままでは圧力を一定に保つのが困難であったため、炉内を密閉した状態で処理を行った。その後、炉を移動させて石英管を覆い、40分間で「熱処理温度-50℃」

まで一旦昇温した後、10分間で更に熱処理温度まで昇温して所定の時間保持した。保持後は炉を移動させ、石英管内で坩堝ごと放冷し（冷却速度:約28℃/min）、50℃以下まで冷却した後に取り出した。窒化処理条件(6)～(9)については窒化処理後、坩堝内の粉末表面から10mmおよび35mmの位置よりそれぞれ粉末試料を採取し、酸素含有量および窒素含有量を評価した。その他の窒化処理条件では、粉末表面から10mmの位置より粉末試料を採取した。

## 2.2 酸素・窒素含有量測定

酸素および窒素分析は、酸素・窒素同時分析装置（堀場製作所製、EMGA620W）を用いた。酸素および窒素含有量は、分析装置内で粉末試料を加熱溶解させ、発生した一酸化炭素および窒素ガスを非分散赤外線検出器もしくは熱伝導度検出器を用いて検出し、ガス濃度を含有率に換算し

て定量した。採取した各粉末試料の酸素および窒素含有量は、3回分析を行い、その平均値を用いた。

### 2.3 窒素濃度分布測定

EPMAによる窒素濃度分布測定用の試料としては、粉末を樹脂に埋め、鏡面研磨(#150→#320→#1000→#1500)→バフ(3μmダイヤモンド)→バフ(1μmダイヤモンド)の順で仕上げた。粉末内部の窒素濃度分布は、EPMA(島津製作所製、EPMA1600)を用いて測定した。

### 3. 実験結果

窒化処理後の粉末の窒素含有量および酸素含有量は、Table 3のようになった。Fig.3に、窒化処理後の粉末の窒

素含有量に及ぼす処理温度の影響を示す。処理温度の上昇に伴い窒素含有量は大きく増加した。Fig.4に、粉末の窒素含有量に及ぼす処理時間の影響を示す。窒素含有量は処理時間が長くなるのに伴い増加した。ただし処理時間が10時間以上になると窒素含有量が飽和する傾向を示した。Fig.5に、粉末の窒素含有量に及ぼす粉末粒径の影響を示す。粉末の粒径が小さいほど窒素含有量は増加し、窒化が促進される傾向を示した。Fig.6に、粉末の窒素含有量に及ぼす窒素移動距離の影響として条件(6)の結果を示す。坩堝内の粉末表面から10mmの位置と35mmの位置とでは、窒素含有量に特に大きな差は見られず、条件(7)～(9)についても同様の結果であった。このことから、40mm程度の窒素ガスの移動距離の差では窒素含有量に影響を及ぼさないと考えられる。Fig.7に、粉末の窒素含有量に及ぼ

Table 3 O and N content of HSS powder after nitriding treatment

Test No.	N (mass%)	O (ppm)
(1)	0.67	200
(2)	0.24	290
(3)	0.79	160
(4)	0.88	200
(5)	0.90	400
(6)	0.55	170
(7)	1.04	500
(8)	0.26	80
(9)	0.39	140
(10)*	0.49	750

\*With oxidation treatment

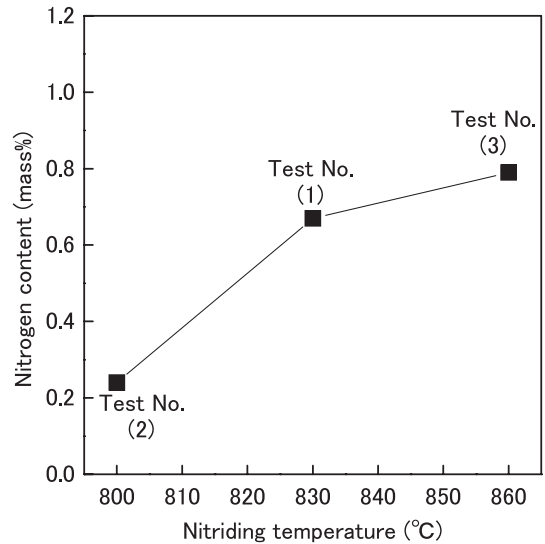


Fig.3 Effect of nitriding temperature on nitrogen content of HSS powder

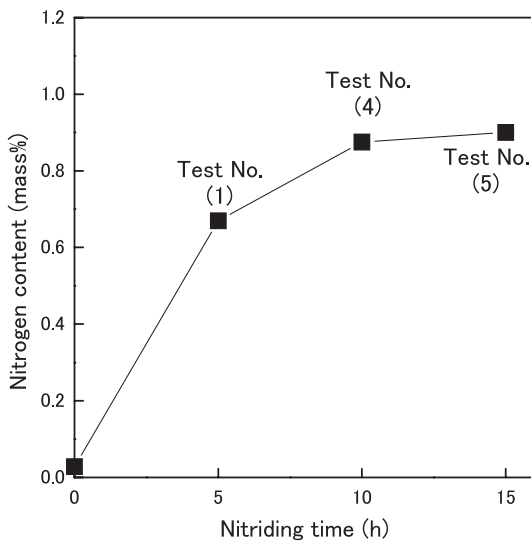


Fig.4 Effect of nitriding time on nitrogen content of HSS powder

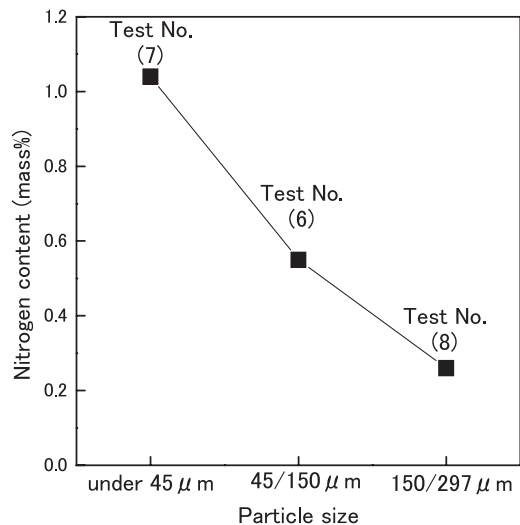


Fig.5 Effect of particle size on nitrogen content of HSS powder (Sampling position in the crucible of powder : 10mm from surface)

す事前の酸化処理の有無（粉末酸化量）の影響を示す。窒素含有量は、表面酸化処理を行った粉末（酸素含有量:750ppm）より表面酸化処理未実施の粉末（酸素含有量:200ppm）の方が高くなった。なおTable 3に示すように、酸化処理を行っていない条件（1）～（9）でも、窒化処理後の酸素含有量は未窒化処理粉末に比べいずれも増加しており、実験の過程で酸化が起きていたものと考えられる。Fig.8に、粉末の窒素含有量に及ぼす窒素ガス分圧の影響を示す。窒素含有量は、窒素分圧の高い方が増加した。Fig.9に、窒化した粉末粒子の表面から内部にかけての窒素濃度分布の測定例を示す。粉末内部では、多少変動はあるものの、ほぼ均一に窒化されていた。また粉末表面での窒化物層形成は確認されなかった。

#### 4. 考察

以上の結果より、処理温度の上昇、処理時間の延長、粉末の細粒化、粉末の表面酸素含有量の減少および窒化中の窒素ガス分圧の上昇に伴い、窒素含有量が多くなることが分かった。一方、本実験の条件下では窒素ガスの移動距離の影響は無く、窒化された粉末金属相内部における窒素濃度勾配も見られないことから、窒素ガスの粉末表面への移動時間や粉末金属相に吸収された窒素の粉末内部での拡散速度は、窒化速度に影響を及ぼさないとと言える。また、Thermo-Calcにより計算した平衡状態図（Fig.10）より、今回の実験で行った処理温度範囲において、供試材は2%弱の窒素を含有可能なことが分かり、窒化後の窒素含有量が1.04%以下となる本実験においては、窒素は平衡量に

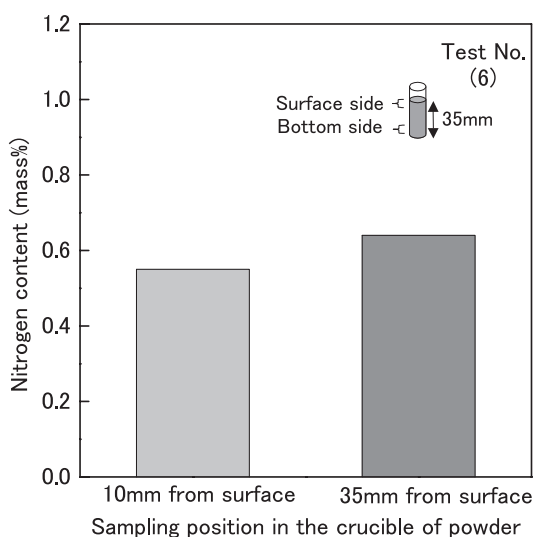


Fig.6 Effect of nitrogen transfer distance from the surface of powder filled in the crucible on nitrogen content of HSS powder

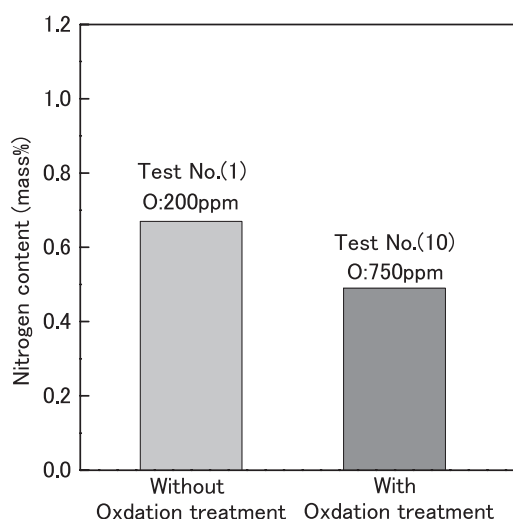


Fig.7 Effect of oxidation treatment prior to nitriding on nitrogen content of HSS powder

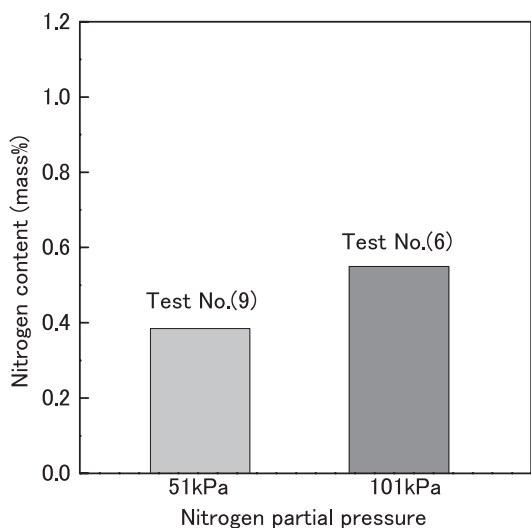


Fig.8 Effect of nitrogen partial pressure during nitriding on nitrogen content of HSS powder

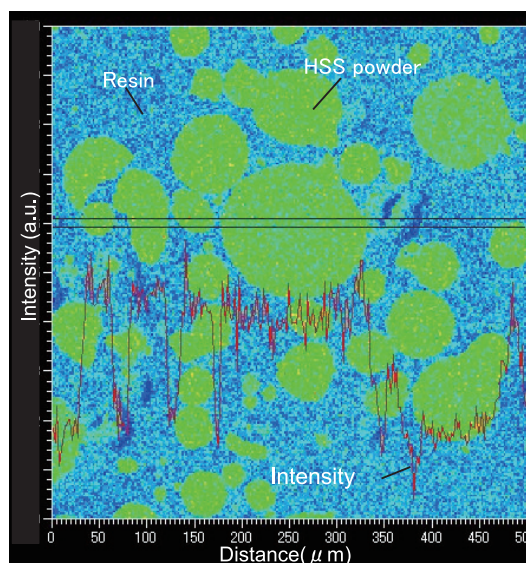


Fig.9 EPMA Image of nitrogen distribution in nitrided HSS powder (Test No. (1))

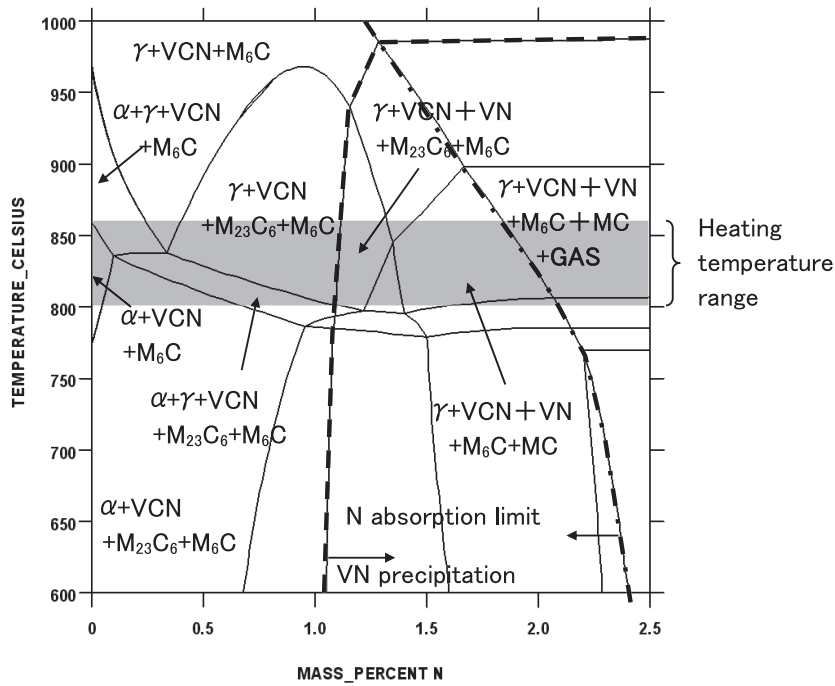


Fig.10 Computed equilibrium phase diagram of experimental HSS powder (P=101kPa)

達していないと考えられる。

上記の要因が窒化後の粉末の窒素含有量に影響した理由は、次のように考えられる。まず、処理温度が高い場合、各反応における窒素原子の移動・拡散速度が上がり、処理時間の長時間化や窒素ガス分圧の上昇によつては、粉末と反応する窒素ガスが増えるために、窒素含有量が高くなったと考えられる。ただし、さらに処理時間が長時間化すると、粉末内部の窒素含有量が増えて窒素原子が粉末表面から内部に拡散する駆動力が弱くなり、増加量が飽和傾向を示したと考えられる。また粉末粒径が小さいほど単位質量あたりの比表面積が増えるため、単位質量あたりに吸収される窒素原子量が増加したと考えられる。一方、粉末表面が酸化されて酸化膜が形成された場合、粉末表面から進入して粉末内部の金属相に達するまでの窒素原子の移動速度が抑制され、窒化が進みにくくなったと考えられる。なお、Fig.10に示したように、本実験における窒化温度では、窒化と並行して $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態が起こると考えられるので相変化を含めた議論をすべきであるが、各相内の窒素濃度分布や拡散速度を分離して検討することが困難である。したがって本報では、相変態の影響は各諸因子の影響として包含される。

以上において、窒素ガスの粉末表面への移動や粉末金属相に吸収された窒素の拡散は、窒化速度に影響を及ぼさないこと、および、酸化膜の増加により窒化後の粉末の窒素含有量が低下したことから、窒化速度はFig.1に示した素過程のうち (b) ~ (d) の粉末表面の酸化膜で起こる反応に律速されている可能性が高い。そこで酸化物層内の窒

素原子の拡散によって窒化速度が律速されていると考え、窒化速度の予測式の導出を試みた。この場合、窒化速度  $dC_N/dt$  [mass%N/h] は以下の (1) 式ようになる。

$$\begin{aligned}
 dC_N/dt \text{ [mass\%N/h]} &= J_N \text{ [酸化物中のN流速]} \times S \text{ [単位質量当りの表面積]} \\
 &= -(D_N \times dC_N/dx) \times S = -D_N \times (C_N^i - C_N^o) / \delta \times S \\
 &\cong -D_N^0 \exp(-Q/RT) \times (P_N^i - P_N^o) / (RT\delta) \times S \\
 &\dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

$D_N$ :酸化物相中における窒素の拡散係数、 $C_N$ :窒素濃度、  
 $i$ :粉末の酸化物層-金属側界面、 $o$ :粉末の酸化物層外表面部、  
 $\delta$ :酸化物層の厚さ、 $D_N^0$ :拡散定数、  
 $Q$ :酸化物相中における窒素の拡散の活性化エネルギー、  
 $R$ :気体定数、 $T$ :窒化処理温度、 $P_N$ :窒素分圧

ここで、粉末粒径を $r$ 、窒化後の粉末に含まれる酸素が全て $Fe_2O_3$ であると想定した酸化物体積率を $V_O$ とすると、 $S \propto 1/r$ 、 $\delta = r/2 - \{r^3/(1+V_O)\}^{1/3}/2$  が成り立つ。

また、酸化物層の金属側界面における窒化分圧 $P_N^i = (\text{粉末の窒化処理後の窒素含有量/固溶限界窒素量}) \times 101$  [kPa] および実測窒化速度を $dC_N/dt$  [mass%N/h] = (粉末の窒化処理後の窒素含有量/処理時間) として、Table 2 に示す粉末の平均粒径や窒化処理条件、および、Table 3 に示す粉末の窒化処理後の酸素含有量や窒素含有量の測定結果を代入してフィッティングを行った所、下記の (2) 式が得られた。

$$\begin{aligned} & \text{窒化速度予測式 } dC_N/dt \text{ [mass\%N/h]} \\ & = -3.54 \times 10^{-7} \times \exp\left(\frac{-175088}{RT}\right) \times \frac{1}{T} \times \frac{1}{\left\{r - \left(\frac{r^3}{(1+V_0)}\right)^{\frac{1}{3}}\right\}} \\ & \times \frac{1}{r} \times (P_N^i - P_N^0) - 0.035 \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここで、 $V_0$ は下記式から計算した。

$$\begin{aligned} V_0: \text{酸化物体積率} \\ & = \left(\frac{[\text{mass\%O}]}{100} \times d_{\text{matrix}}\right) \left/ \left(\frac{O_3 [\text{g/mol}]}{Fe_2O_3 [\text{g/mol}]} \times d_{Fe_2O_3} - \frac{[\text{mass\%O}]}{100} \times d_{Fe_2O_3}\right)\right. \\ & = [\text{mass\%O}] \times 7.8 / \{ (30 - [\text{mass\%O}]) \times 5.2 \} \end{aligned}$$

( $d_{\text{matrix}}$ : 粉末金属相の密度、 $d_{Fe_2O_3}$ :  $Fe_2O_3$ の密度)

実際の窒化速度と予測窒化速度をTable 4およびFig.11に示す。Table 2に示した実験条件の中では、細粒粉末での処理条件（条件（7））、及び、表面酸化処理を行った条件（条件（10））は、予測窒化速度が実測窒化速度に比べて比較的低く見積もられた。その他の条件では、予測窒化速度は実測窒化速度と大きなズレは見られないことから、粉末の窒化速度は、酸化物層内の窒素原子の拡散によって律速されているという仮説は妥当であると考えられる。

条件（7）の実測窒化速度と予測窒化速度とのズレは、恐らく供試材の平均粒径が実際よりも大きく見積もられたことで、酸化物体積率を表す $V_0$ 、すなわち、 $[r - \{r^3 / (1+V_0)\}^{1/3}]$  で表される酸化膜が実際よりも厚く計算されたことが影響していると推察される。

条件（10）は酸化処理を行った粉末であり、酸化膜が

Table 4 Measured and predicted nitriding rate in each nitriding treatment condition

Test No.	N (mass%)	O (ppm)	Measured nitriding rate (mass%N/h)	Predicted nitriding rate (mass%N/h)
(1)	0.67	200	0.134	0.114
(2)	0.24	290	0.048	0.079
(3)	0.79	160	0.158	0.179
(4)	0.88	200	0.088	0.101
(5)	0.90	400	0.060	0.067
(6)	0.55	170	0.110	0.136
(7)	1.04	500	0.208	0.134
(8)	0.26	80	0.052	0.067
(9)	0.39	140	0.077	0.097
(10)*	0.49	750	0.098	0.059

\*With oxidation treatment

存在する状態で窒化処理を行っているため窒化速度は遅くなると考えられるが、他の条件と見比べても実測窒化速度は予測窒化速度よりかなり速い結果となっている。大気中で形成される酸化膜は、窒素ガス中に含まれる微量の酸素により形成される酸化膜とは、例えば通気性の点などで異なる状態となっている可能性があるが、より詳細な要因解析については、今後の課題である。以上のことから表面酸化量が小さい粉末に対して、(2)式に示す予測式は有効であると考えられるが、Fig.4より窒素含有量が1%を超えるまで窒化が進むと窒化速度が鈍化すると想定される。よって(2)式は窒素含有量が1%程度以下の場合に有効なものであると考える。

### 5. まとめ

窒化粉末ハイスの窒化処理条件を変化させ、窒化速度に及ぼす諸因子の影響を調査した結果、以下の知見を得た。ただし、本報では相変態の影響や形成される酸化膜種類等については考慮されておらず、これら各因子を分離して評価・検討を行うことは今後の課題とする。

- (1) 窒化速度には、処理温度、粉末粒径、粉末表面の酸化状態および粉末内外の窒素濃度が影響しており、処理温度の上昇、粉末の微細化、粉末表面の酸化量の低減、および炉内の窒素ガス分圧の高圧化により、窒化速度が上がるのが分かった。
- (2) 窒化速度は、粉末の表面酸化物層中の窒素原子拡散によって支配されていると考えられる。

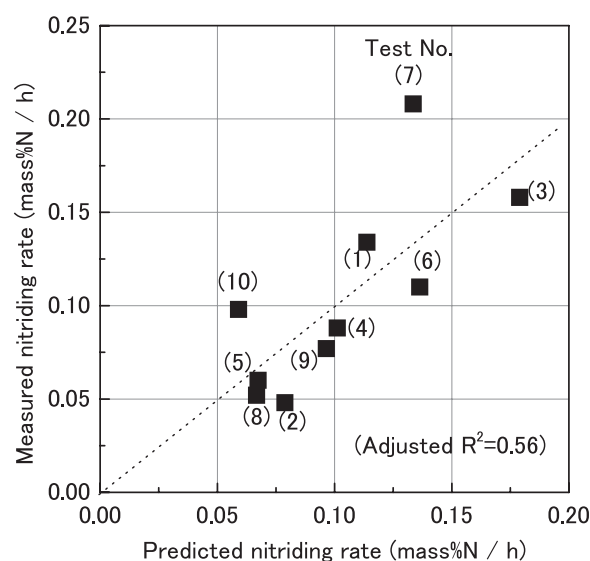


Fig.11 Relationship between predicted nitriding rate and measured nitriding rate

## 参考文献

- 1) 澤辺弘:鉄と鋼,vol.76 (1990) 5,p.649-569.
- 2) 山陽特殊製鋼技報,vol.20 (2013) 1,p.74-75.
- 3) 河合伸泰,平野稔,立野常男,本間克彦:粉体および粉末冶金,vol.34 (1987) 1,p.40-44.

### ■ 著者



前田 雅人