

## 研究論文

## 窒化処理を施した鋼材表面性状のシンクロトン光分析

村瀬晴紀\*1、杉本貴紀\*2、清水彰子\*3、森田晃一\*4、村井崇章\*1、福岡修\*5

## Synchrotron Radiation XRD and XAFS Investigation of the Surface Condition of Nitrided Steel

Haruki MURASE\*1, Takanori SUGIMOTO\*2, Akiko SHIMIZU\*3, Koichi MORITA\*4, Takaaki MURAI\*1 and Osamu FUKUOKA\*5

Research Support Department \*1\*2\*3\*5, Industrial Research Center \*4

金型の表面硬度を上げる方法のひとつに、窒化処理が挙げられる。しかし基材の種類や表面状態・窒化処理の方法などにより、形成される表面の層の、組成や厚さに差が生じ、性能や特性に影響を与える。そこで本研究では、表面に形成される化合物層や拡散層について X 線回折測定(XRD)および X 線吸収微細構造(XAFS)により分析し、類別することを検討した。合金工具鋼と炭素鋼を基材として、鏡面加工とショットブラスト処理、窒化処理はガス軟窒化と Electron Beam Excited Plasma(EBEP)窒化の条件で作製した試料を類別した結果、合金工具鋼は 4 通り、炭素鋼は 3 通りの表面層を想定することができた。

## 1. はじめに

近年、鋳造製品の複雑化や大型化などにより、金型類も複雑化・大型化しており、高価になっている。このため、金型の表面硬度を上げることで寿命を延ばし、ランニングコストを抑えることが、ますます重要となっている。金型の表面硬度を上げるために広く用いられる方法のひとつに、窒化処理が挙げられる。

鋼材に窒化処理を行うと、一般的には表面に化合物層と呼ばれる  $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$  や  $\text{Fe}_4\text{N}$  などの、鉄と窒素の化合物からなる層が形成される。またその下には、拡散層と呼ばれる、金属組織内に窒素が拡散した層が形成される<sup>1)</sup>。形成される層の種類や厚みは、基材の種類・表面状態や窒化処理等の方法によって異なることが知られている<sup>2)</sup>。このため、上記の条件の組み合わせによって形成される化合物層や、拡散層の状態を把握することは、硬さや、潤滑性、耐摩耗性、耐衝撃性などの性能を知る上で有用である。

一般的に、鋼材の表面状態(結晶構造・化学状態)を調査する手法として、XRD や X 線光電子分光(XPS)などが用いられる。しかし実験室で用いられる XRD 装置では、Cu  $K\alpha$ 線を光源に用いると鉄の蛍光 X 線の影響を受け、この蛍光 X 線を回避するために Cr  $K\alpha$ 線を光源に用いると Bragg の式から観測されるピークが少なくなり、いずれも解析が困難である。また XPS では分析深さが数 nm と浅いことから、表面の汚れや吸着物質などを優位に検出することが多く、実際の表面特性を反映す

る情報が得られるとは言い難い。そこで本研究では、シンクロトン光を用いた薄膜 XRD 測定により、他の分析手法では情報が得られにくい表面から約 1  $\mu\text{m}$  に形成される層を分析・分類することを試みた。高エネルギーの X 線を用いることで、鉄の蛍光 X 線を回避しつつ、多数のピークが得られる。さらに、斜入射測定の角度の自由度も高い。窒化処理による各元素の化学状態の変化を把握するために XAFS 測定を用いた。今回用いた XAFS 測定の手法では分析深さが数百 nm 前後であり、浅すぎない測定が可能である。

試料は気相での反応を用いる窒化処理の中から図 1 に示すガス軟窒化(アンモニアガスと窒素ガス、炭酸ガスなどの混合ガスを用いて、比較的高温で処理)と、EBEP 窒化(真空中で、窒素プラズマを用いて比較的低温で処理)を選び、鋼材と窒化処理の組み合わせによって形成される化合物層・拡散層の有無や、化学状態などの傾向を把握することを試みた。

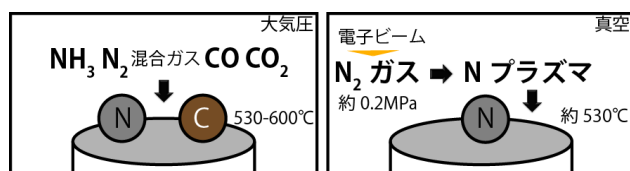


図 1 ガス軟窒化(左)と EBEP 窒化(右)の処理方法の特徴

## 2. 実験方法

## 2.1 測定試料

合金工具鋼(SKD61)、および炭素量の異なる炭素鋼

\*1 共同研究支援部 シンクロトン光活用推進室 \*2 共同研究支援部 計測分析室 \*3 共同研究支援部 計測分析室 (現企画連携部) \*4 産業技術センター 金属材料室 \*5 共同研究支援部 シンクロトン光活用推進室 (現あいちシンクロトン光センター)

(S25C、S45C 生材)を基材とし、表面に鏡面加工もしくはショットブラスト処理を行った後、ガス軟窒化もしくは EBEP 窒化を行ったものを測定試料とした。ショットブラスト処理はスチールビーズの #50 を用い、圧力 0.6 MPa・30 sec で行った。ガス軟窒化は企業の協力により、実際に工業的に使用している条件で処理を行った。EBEP 窒化は N<sub>2</sub> ガス・H<sub>2</sub> ガスを用いて 530℃・5 時間で処理を行った(表 1)。

表 1 作製した試料の条件

基材の種類	基材の表面状態	窒化処理の方法
SKD61 S25C S45C生材	鏡面 ショットブラスト面 (ブラストと表記)	ガス軟窒化 (GASと表記) EBEP窒化 (EBEPと表記)

## 2.2 窒化層形成の確認

作製した試料の窒化の様子を確認するために、目視による外観の検査、断面のビッカース硬度測定による表面から内部への硬さの分布、断面の電子線マイクロアナライザ(EPMA)測定による窒素等の各元素の分布を確認した。

## 2.3 窒化層のシンクロトン光分析(XRD・XAFS)

SKD61・S25C・S45C 生材について、窒化後の表面に形成される化合物層・拡散層の特定を目的に、薄膜 XRD 測定をあいちシンクロトン光センター薄膜 X 線回折ビームライン BL8S1 で行った。入射 X 線のエネルギーは鉄の蛍光 X 線によるバックグラウンドを回避するため 14 keV とした。検出器はシンチレーションカウンタを用いた。入射角度は分析深さ 1 μm 程度となる 5.5 deg とし、2θ=8~60 deg の範囲で行った。薄膜 XRD 測定の結果は、Python で作成したプログラムを用いて、機械学習の一種であるクラスタリングを行い、窒化により表面に形成された化合物層・拡散層をその類似性から分類した。またこれを基にして、窒化後の表面の化合物層・拡散層について、基材の種類ごとに考察した。

SKD61 について、窒化後の各元素の化学状態を検討するために、あいちシンクロトン光センター硬 X 線ビームライン II BL11S2 で XAFS 測定を行った。転換電子収量法で K 吸収端近傍の測定を行い、X 線の入射角度は 10 deg、測定元素は Fe、Cr、Mo、V、Mn とした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 窒化層形成の確認

窒化前後の試料の外観を表 2 に示す。また図 2 に、窒化した SKD61 断面のビッカース硬度測定の結果を示す。いずれも表面近傍では、試料内部と比較して硬度が上昇しており、窒化処理による硬度の向上が確認できた。EBEP は表面状態の影響は受けにくかったが、GAS は

表面状態の影響を大きく受け、ブラストすることで硬度、深さともに大きく向上した。

図 3 は断面の EPMA 測定の結果例(SKD61\_鏡面\_GAS および EBEP)である。表面から窒素が確認された深さは、硬度が向上した深さとおおむね一致した。酸素は、両試料共に表面近傍にあり、GAS の方がより多く、また表面近くに確認された。GAS においてはこの酸化物が窒素の拡散を阻害していることも考えられる。

表 2 窒化前後の試料の外観

基材の種類	基材の表面状態	窒化処理の方法	外観
SKD61	鏡面	未窒化	金属光沢
		GAS	曇り
		EBEP	金属光沢
	ブラスト	未窒化	曇り
		GAS	曇り
		EBEP	曇り
S25C S45C生材	鏡面	未窒化	金属光沢
		GAS	曇り
		EBEP	曇り
	ブラスト	未窒化	曇り
		GAS	曇り
		EBEP	曇り

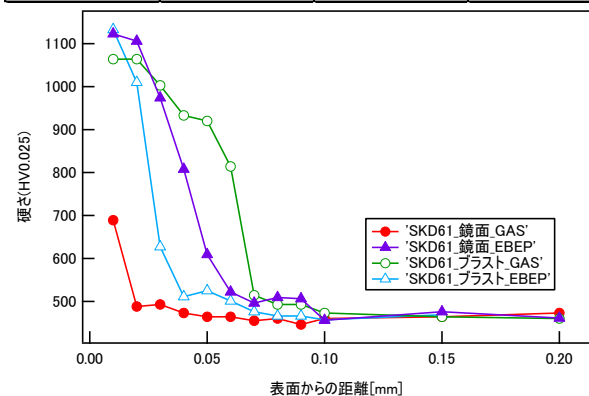
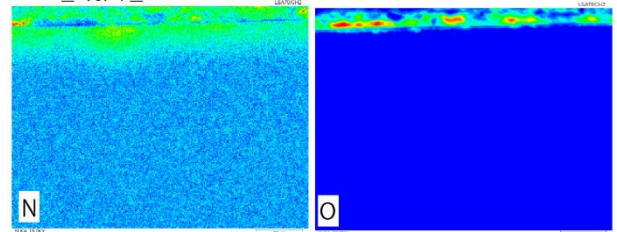


図 2 ビッカース硬度測定結果(SKD61)

SKD61\_鏡面\_GAS



SKD61\_鏡面\_EBEP

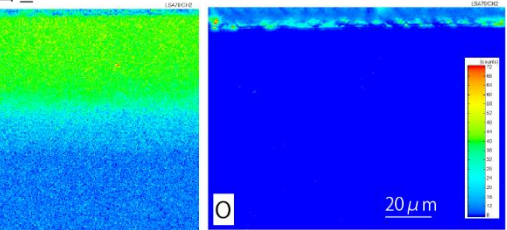


図 3 EPMA 測定結果(SKD61)

3.2 表面化合物層・拡散層の同定(XRD)

3.2.1 クラスタリングによる分類

図4はXRDの結果をクラスタリングにより分類したものである。大きく分けて4つのグループ(A、B、C、D)に分類した。結晶相を同定したところ、Aは化合物層であるFe<sub>2-3</sub>Nと、僅かにFe<sub>4</sub>Nが確認された。また極僅かにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認された。拡散層もしくは基材であるα-Feのピークが見られなかったことから、分析深さ(約1μm)よりも厚い化合物層が形成されていると考えられる。Aは、ガス軟窒化を行った試料がほとんど含まれ、他のグループと比較的高いThresholdで分類されている。窒化処理の手法(ガス軟窒化・EBEP 窒化)の違いは、表面の層に大きく寄与するものと考えられる。

B、Cは、Fe<sub>4</sub>Nとα-Feが確認された。α-Feが検出されていることから、化合物層が分析深さよりも薄いと考えられる。Cの方がFe<sub>4</sub>Nのピークが僅かであったため、化合物層がより薄いと考えられる。Dはブロード化したα-Feが確認された。窒素の拡散によって結晶にひずみが生じたためと考えられる。SKD61\_鏡面\_GAS、SKD61\_ブラスト\_EBEPで、極僅かにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認された。またEPMAで酸素が確認されたSKD61\_鏡面\_EBEPではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが確認されなかった。酸化物は、微量・非晶質・分析深さより内部にある等の理由

により、XRDで検出されなかったと推定される。

3.2.2 SKD61の特徴

表3に窒化したSKD61の分類結果を示す。SKD61は合金元素としてCrが含まれている。SKD61では、多くの場合でブロード化したα-Fe・Crの結晶相が確認された。窒化処理の方法や基材の表面状態の影響を受けずに、主として拡散層が形成されると考えられる。また、ブラスト\_GASという特定の条件で窒化物の化合物層が形成された。なお、鏡面\_GAS、ブラスト\_GAS、ブラスト\_EBEPでは酸化物もわずかに確認された。

XRDでは窒化物(□<sub>x</sub>N)・酸化物(□<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)がFe主体かCr主体かということは区別できない。FeとCrが混在・固溶している可能性が考えられる。

3.2.3 S25C・S45C生材の特徴

表4に窒化した炭素鋼(S25C・S45C生材)の分類結果を示す。炭素鋼では、窒化処理の手法・基材の表面状態の違いが窒化後の表面状態に明確に現れた。GASとEBEPでは、形成される化合物層の結晶相が異なり、その厚さはGASのほうが厚い傾向が示された。

またEBEPの方がGASよりも基材の表面状態の影響を受けやすいことが示唆された。基材の炭素量の違い(S25C・S45C生材)は今回の試料の範囲では窒化後の表面状態に影響を及ぼさなかった。

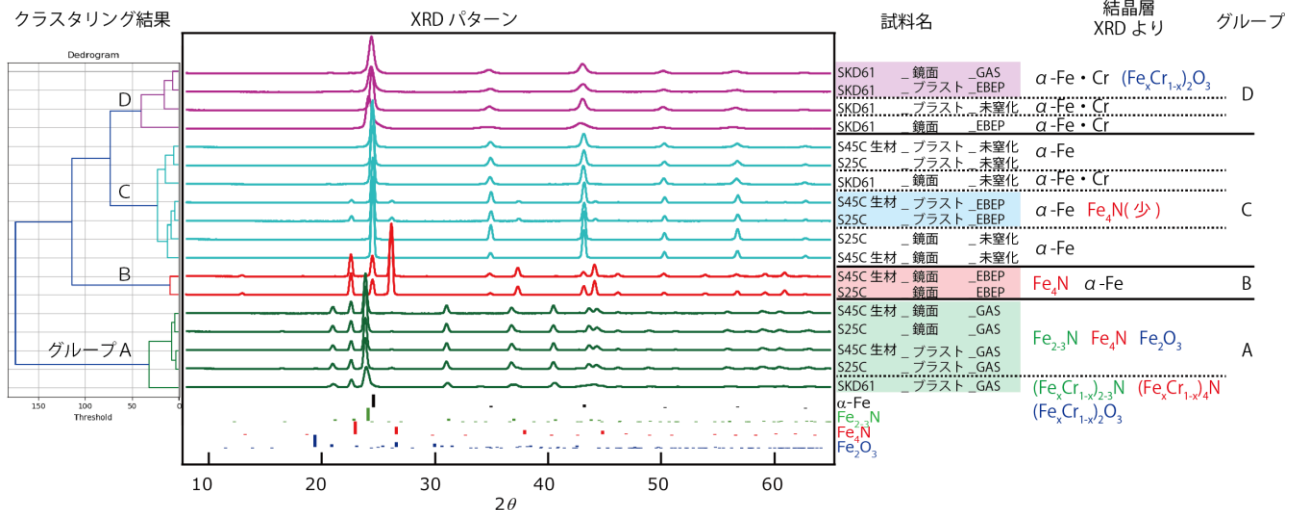


図4 XRDの結果と推定された表面の層

表3 SKD61の表面結晶相

基材の種類	基材の表面状態	窒化処理の方法	分類されたグループ (結晶相)
SKD61	鏡面	未窒化	C (α-Fe・Cr)
		GAS	D (α-Fe・Cr・(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
		EBEP	D (α-Fe・Cr)
	ブラスト	未窒化	D (α-Fe・Cr)
		GAS	A ((Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2-3</sub> N・(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> N) (Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		EBEP	D (α-Fe・Cr・(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

表4 S25C・S45C生材の表面結晶相

基材の種類	基材の表面状態	窒化処理の方法	分類されたグループ (結晶相)
S25C S45C生材	鏡面	未窒化	C (α-Fe)
		GAS	A (Fe <sub>2-3</sub> N・Fe <sub>4</sub> N・Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
		EBEP	B (α-Fe・Fe <sub>4</sub> N)
	ブラスト	未窒化	C (α-Fe)
		GAS	A (Fe <sub>2-3</sub> N・Fe <sub>4</sub> N・Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
		EBEP	C (α-Fe・Fe <sub>4</sub> N(少))

### 3.3 窒化後表面の各元素の状態(XAFS)

SKD61 に含まれる合金元素(Fe・Cr)について、窒化によって、どのような化学状態となっているかを XAFS 測定により調査した(図 5)。窒化前の試料では、鏡面、ブラストともにメタルの状態であった。ガス軟窒化試料では、Fe、Cr とともに化合物の状態、EBEP 窒化試料では Fe はメタル、Cr は化合物の状態であった。化合物の状態は、各窒化処理の工程から酸窒化物と考えられる。このため、窒化の方法によって Fe、Cr の反応の挙動が異なることが示唆された。Mo、V、Mn については、試料中の元素の濃度が希薄であったため、十分な測定が行えなかった。これらの元素についても窒化処理による化合物の形成が予想されるため、手法を検討して調査を行いたい。

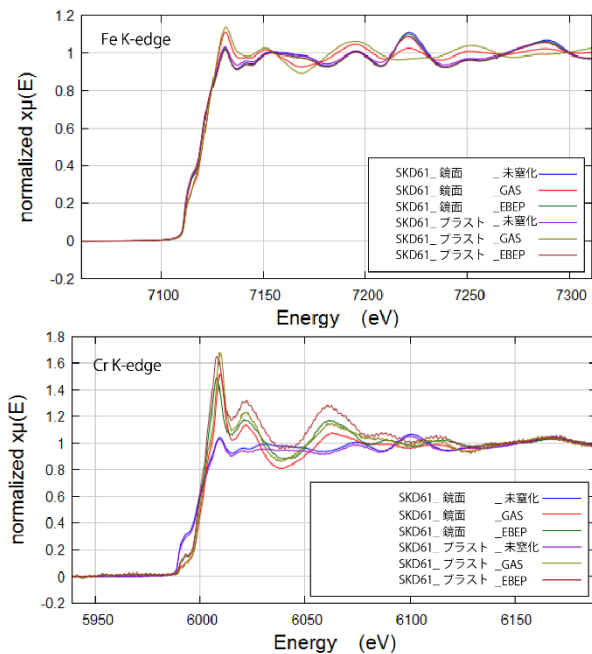


図 5 XAFS 測定による Fe・Cr の状態分析結果

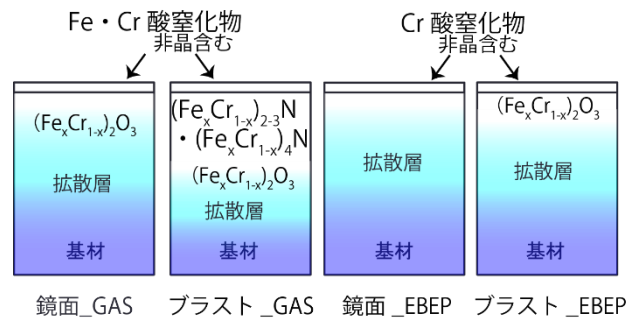
### 3.4 XRD・XAFS の測定結果から想定される層

これまでの結果より想定される、各鋼材の表面の層を 図 6 に示す。

SKD61 では、XRD の結果から、主として拡散層が確認され、ブラスト\_GAS では化合物層として Fe・Cr の窒化物の形成が示唆された。また、XAFS の結果と合わせて考えると、表面近傍には GAS では Fe・Cr 酸窒化物、EBEP では Cr 酸窒化物の存在が推察された。

炭素鋼では、ガス軟窒化では  $Fe_{2-3}N$  が確認された。鏡面\_EBEP では、 $Fe_4N$  が確認され、ブラスト\_EBEP ではより薄い  $Fe_4N$  が確認された。SKD61 と比較して、化合物層が厚く、明瞭な層を形成していた。

### SKD61 XRD・XAFS より



### S25C・S45C生材 XRD より

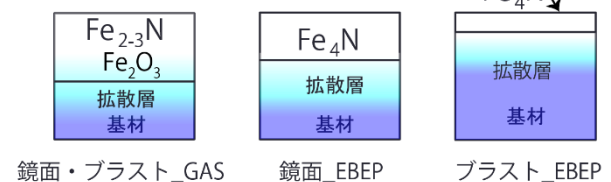


図 6 各鋼材の想定される層

## 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) SKD61 では大半の場合で基材や前処理、窒化処理の方法によらず、主として拡散層が形成された。また、特定の条件で、化合物層が形成された。炭素鋼では、化合物層が形成されたが、窒化処理の方法で化合物層の組成が大きく異なり、EBEP 窒化では、基材の表面状態によって化合物層の厚さが異なった。
- (2) 機械学習を用いてデータを分類することで、結果の解釈に役立てる事が出来た。機械学習では、初期の段階で個別のデータを詳細に解析する必要が無いため、実際の現場でも多量のデータを処理する場合に、活用することが期待できる。

## 謝辞

本研究の実施に当たって、シンクロトン光での測定にご協力頂いた、あいちシンクロトン光センター・ピームライン担当者 竹田様、山本様、加藤様、酒井様にお礼申し上げます。

## 文献

- 1) 河田一喜: 本当によくわかる窒化・浸炭・プラズマ CVD, 9(2012), 日刊工業新聞社
- 2) Materials Technology Education Association: STANDARD MICROSTRUCTURES, 1, 60(2018), YAMAMOTO Scientific Tool Laboratory Co., Ltd.