

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：32410

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560118

研究課題名(和文) 化学量論に基づく浸炭・窒化過程の化合物析出と力学場解析およびその変態・熱・力学

研究課題名(英文) Analysis of chemical compound and mechanical field during nitriding

研究代表者

井上 達雄 (Inoue, Tatsuo)

埼玉工業大学・付置研究所・教授

研究者番号：10025950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：窒素分布や窒化物の生成については、局所平衡条件を仮定することによって解析することが多く行われてきた(1-3)が、弾塑性応力解析を増分的に実施するには、その基本となる窒素と窒化物分布を初期状態から逐次解析を行う必要がある。こうして、窒化物と窒素濃度が決まると、既存の格子パラメータのデータから体積変化が解る。固有ひずみとしての窒化ひずみを求めることができる。これから、適当な境界条件のもとで、ひずみ増分理論による弾塑性解析を行えば、逐次任意の時刻における応力分布したがって残留応力を知ることができる。

研究成果の概要(英文)：Final goal of this project is to formulate a method to evaluate stress, or residual stress induced in the steel substrate in nitriding process. Non-equilibrium state is considered, in the first paper, to simulate nitrogen concentration successively by simple diffusion into α -Fe in the first stage of the process followed by formation of ϵ and γ compounds associated with phase transformation due to crystallographic structure change. The volume dilatation by such diffusion and phase change processes is estimated, where emphasis is placed on that by considering the nitrogen dependence on lattice parameters for each unit cell. The volume dilatation thus evaluated is to be used to formulate elastic plastic strain and stress in the final part.

研究分野：工学

キーワード：窒化 窒化物 相変態 体積膨張 固有ひずみ 残留応力

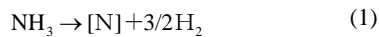
(1) 研究開始当初の背景

鋼の窒化における窒素や窒化物の分布については、これまで多くの理想化した解析が行われているが、これらは窒化物 γ' 相- Fe_4N や ϵ 相- Fe_3N の存在を前提として拡散解析を行い、それによる窒素濃度分布を求めるものがほとんどである。窒化ひずみと弾塑性ひずみ/応力をシミュレートするために、窒化の過程を非平衡的に考察することによって、順次 α 相、 γ' 相、 ϵ 相の発生を考えて解析を行う考え方を提示し、それに伴う体積変化を求め、それを基にひずみと弾塑性応力、すなわち残留応力の解析を試みた。

窒化は部材表面の極めて浅い層に限られていることから、窒化、応力の解析は1次元(ないしは準1次元)解析で十分であるとして基本的な論理を展開し、ガス窒化のシミュレーションを試みる。

(2) 研究の目的

窒化は普通以下のようにして行われる。窒化炉の中で規定の窒化温度に加熱されたアンモニアガスは、鋼試料に接すると



のように水素と活性な窒素 $[\text{N}]$ に分解する。実際の作業では前処理や種々のガス成分や温度等の履歴を与えることもあるが、ここでは窒化温度に加熱されたガスに試料を浸漬するとする。この $[\text{N}]$ が鋼の表面から内部に拡散する。このとき窒化の程度を規定する窒化ポテンシャル(化学平衡定数に対応)は、 NH_3 と H_2 の分圧を P_{NH_3} , P_{H_2} とすると

$$K = P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{3/2} \quad (2)$$

で表わされるから、アンモニアや水素の分圧を調整することによって、雰囲気ガスの表面窒素濃度 u_g を決めることができる。

Fig.1 上部に Fe-N の模式的な平衡状態図を示す。この場合、鋼の表面の α -Fe に N が拡散する。さらに N 濃度が固溶限 $u_{\alpha f}$ (=約 0.1% ; ただし窒化温度 550°C のとき、

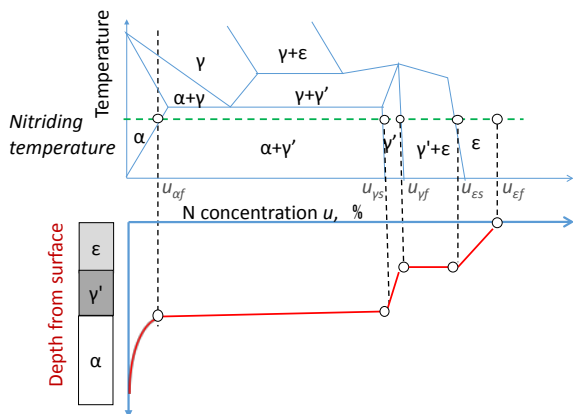


Fig.1 Schematic Fe-N phase diagram with nitrogen concentration profile.

以下同じ)を超えると、 γ' 相- Fe_4N または不完全相 ($\text{Fe}_4\text{N}_{1-n}$) の核生成が起きる(Fig.2(a)参照)。この ($\alpha + \gamma'$) 混合相は N 濃度が $u_{\gamma s}$ (=5.75%) になると、Fig.1 の下部に示すように、N 濃度の大きい表面に γ' 層が生じ始める。この γ' 層は Fe_4N の $u_{\gamma f}$ (=5.88%) までの狭い N 濃度範囲に分布する。さらに、表面からの N の供給がなされると、($\gamma' + \epsilon$) の 2 相領域を経て、 $u_{\epsilon s}$ (=7.35%) ~ $u_{\epsilon f}$ (=9.17%) の範囲に ϵ 相が分布する。

(3) 研究の方法

3.1 α 鉄における窒素の拡散 アンモニアガスの分解式(1)によって表面から α -Fe に侵入する活性窒素は非定常拡散方程式にしたがって拡散する。表面からの深さ x 、時刻 t における N 濃度 $u=u(x,t)$ は、初期値 u_0 が一定で、雰囲気濃度 u_g 、表面反応係数 c 、拡散係数 κ とおくと 1 次元拡散方程式

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

を、初期条件と境界条件

$$u(x,0) = u_0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial u(0,t)}{\partial x} = -c[u_g - u(0,t)] \quad (5)$$

のもとで変数変換法で解くと

$$\frac{u(x,t) - u_0}{u_g - u_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}}\right) - \exp(cx + c^2\kappa t) \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} + c\sqrt{\kappa t}\right) \quad (6)$$

となる。ここで、 $\text{erf}()$ 、 $\text{erfc}()=1-\text{erf}()$ は誤差関数および相補誤差関数、 u_g は窒化ポテンシャルから決まるアンモニアガスの窒素濃度であり、 c は界面反応係数である。

このようにして α 層に拡散する窒素は、 $u_{\alpha f}$ を超えても次項で述べる窒化物が生成するまでは、拡散を続けることに注意せねばならない。ただし、とくに γ' や ϵ に

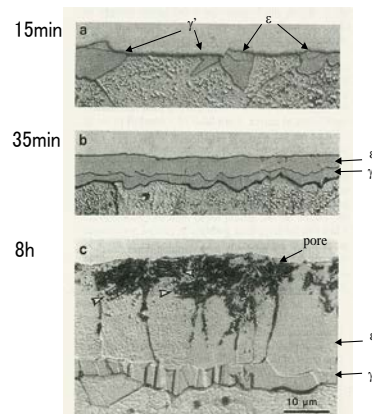


Fig.2 Microstructure of successive nucleation of nitrides and the layers. [Somers and Mittemeijer, 1995]

おける拡散係数 κ は α 相に比べて 2 桁近く小さいこともあって、その量はわずかであることも以下の解析では重要である。

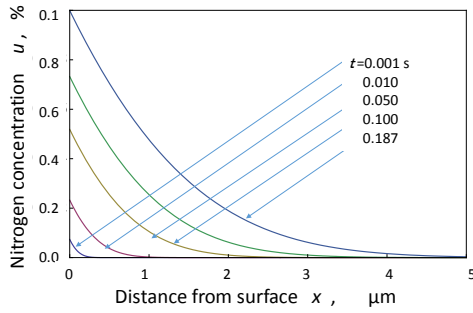
3.2 窒化の進行による窒化物の生成

以下の便のために、以下の解析で用いる各相の発生と終了時の窒素濃度をまとめておく。

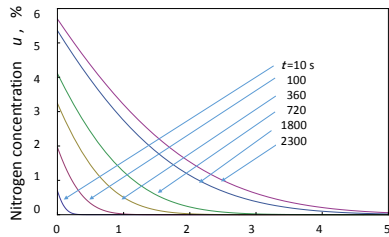
$$\begin{aligned} \alpha \text{ 相: } & u_{\alpha s} = 0\%, \quad u_{\alpha f} = 0.1\% \\ \gamma' \text{ 相: } & u_{\gamma s} = 5.75\%, \quad u_{\gamma f} = 5.88\% \\ \varepsilon \text{ 相: } & u_{\varepsilon s} = 7.35\%, \quad u_{\varepsilon f} = 9.17\% \end{aligned}$$

状態図における $(\alpha + \gamma')$ と $(\gamma' + \varepsilon)$ の 2 相域では、例えば Fig.2(a) のように、はじめは明確な層ではなく γ' 相や ε 相の核が混在しながら成長するが、ここでは多くの研究者¹⁻⁶⁾が考えるように、各相の発生は、表面の N 濃度が $u_{\gamma s}$ や $u_{\varepsilon s}$ に達すると急激に起きるものとする。この点に関する巨視的取扱については検討中であるが、これによって本論文の最終目的であるひずみ/応力には大きな差異はないと考える。

ここで、既に α 層に拡散した N は十分小さくかつ一定とするとし、それぞれの層の最大固溶限を u_f で一定とし、 u_0 を初期値とすると、拡散方程式(3)の解は以下で与えられる。



(a) Under solubility limit in α -Fe.



(b) Beyond solubility limit in α -Fe.

Fig.3 Progress of distribution of diffused nitrogen content in α -Fe.

$$\frac{u(x,t) - u_0}{u_f - u_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}}\right)$$

すなわち

$$\gamma' \text{ 層: } \frac{u(x_{\gamma'}, t_{\gamma'}) - u_{\alpha f}}{u_{\gamma f} - u_{\alpha f}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{\gamma'}}{2\sqrt{\kappa_{\gamma'} t_{\gamma'}}}\right) \quad (8)$$

$$\varepsilon \text{ 層: } \frac{u(x_{\varepsilon}, t_{\varepsilon}) - u_{\gamma f}}{u_{\varepsilon f} - u_{\gamma f}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{\varepsilon}}{2\sqrt{\kappa_{\varepsilon} t_{\varepsilon}}}\right) \quad (9)$$

ただし、 γ, ε の添字は γ', ε の各層に対するもの、すなわち x_{γ}, t_{γ} などはそれぞれの層の内部での距離と層が生じ始めてからの時間である。

(4) 研究成果

4.1 窒素の拡散

4.1.1 α -Feにおける窒素の拡散 式(6)で表わされる α -Fe における窒化温度 550°Cでの N の拡散の解析結果を Figs.3-4 に示す。ここで

$$\begin{aligned} \text{初期濃度} & u_0 = 0\% \\ \text{雰囲気濃度} & u_g = 10\% \\ \text{拡散係数} & \kappa_{\alpha} = 9.68 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \\ \text{界面反応係数} & c = 6.4204 \times 10^{-8} \text{ 1/m} \end{aligned}$$

とした。Fig.3(a)は、 α -Fe における固溶限界 $u_{\alpha f} = 0.1\%$ までの分布、(b)は後の検討のためにそれ以上のものである。これからわかることは、Fig.3(a)に示すように、およそ窒化開始から $t = 0.18\text{s}$ で α -Fe の最大固溶限 $u_{\alpha f} = 0.1\%$ に達することがわかる。

4.1.2 窒化物 γ' -Fe₄N 相の形成と N 濃度 前述したように、表面の N 濃度が $u_{\alpha f} \sim u_{\gamma s}$ の間は α と γ' の 2 相混合領域であるが、仮にこの過程が α -Fe における拡散に支配されるとして、その N 濃度が $u_{\gamma s}$ に達する時間を求めると Fig.4(b)の破線のように $t = 2400\text{s}$ 程度である。濃度が $u_{\gamma s}$ に達すると表面に γ' 層が形成され、 α 層は表面から奥へ移動する。一度 γ' 層が形成されると、表面からの N は層の厚さの増加をもたらすが、このとき γ' 層の厚さは、

$$L_{\gamma'}(t_{\gamma'}) = K_{\gamma'} \sqrt{t_{\gamma'}} \quad (10)$$

の放物線則¹⁴⁾によって表わされる。ここに、 $t_{\gamma'}$ は γ' 層形成開始からの時間、 $K_{\gamma'}$ は γ' 相の成長速度定数であり、 $K_{\gamma'} = 1.05 \times 10^{-8} \text{ m/s}^{1/2}$ とした¹⁾。また、この場合の γ' 層における N の分布を Fig.5 に示す。ここに、Fig.5(a)は γ' の最大固溶限までのもの ($u_{\gamma s} = 5.75\% \sim u_{\gamma f} = 5.88\%$)、(b)はそれ以上 ($u_{\gamma} > u_{\gamma f}$) のものである。これから、 γ' 層は最大固溶限までは $0.5\mu\text{m}$ と極めて薄く、それ以上でも、例えば 20h でも $3\mu\text{m}$ の程度であることがわかる。これは他の解析結果とよく整合している¹⁾。

ここで注意すべきことは、時間が短い表示範囲ではこの分布はほとんど線形であるから、これは

$$u = u_{\gamma f} - (u_{\gamma f} - u_{\gamma s}) / L_{\gamma'} \cdot x_{\gamma'} \quad (11)$$

とした結果とほとんど同じになることである。

ところで、表面から供給される窒素はこの窒化層の厚さを増大させるが、式(8)による解析では、最大の濃度は $u_{\gamma f}$ であって、それ以上にはならない。Fig.6は γ' 領域が無視できるほど小さいとして、 α 相の解析をそのまま固溶限を超えて計算した濃度である。これから、 γ' 相が生成始める ($=5.75\%$) の時刻は 2390s であり、終了する濃度 ($=5.88\%$) の時刻は 2400s となることがわかる。その後は、 $(\gamma' + \varepsilon)$ の 2 相域となり、 $(=7.35\%)$ に達する時刻は 5860s となる。なお、 ε 相が終了する濃度 ($=9.17\%$) に対応する時間は約 100000s である。

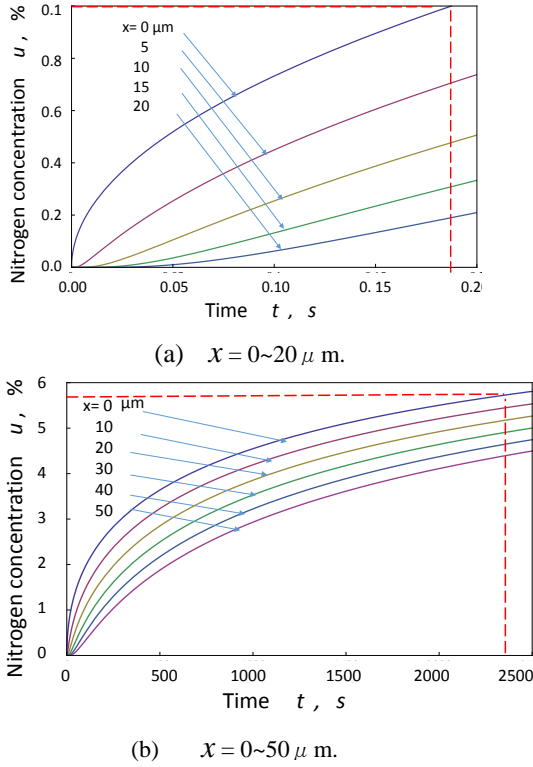


Fig.4 Variation of nitrogen concentration at several locations.

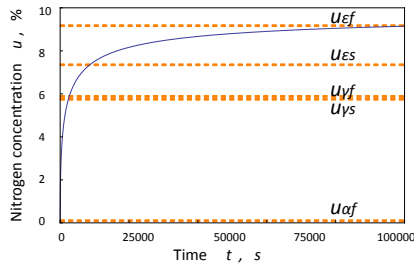


Fig.5 Progress of γ' layer

4.1.3 窒化物 ϵ -Fe₃N 相の形成と全体の窒素濃度

前述の γ' 相と同様に ϵ 相の成長をシミュレーションした結果が Fig.7 である. ここで, ϵ 層の成長は放物線則

$$L_{\epsilon}(t_{\epsilon}) = K_{\epsilon} \sqrt{t_{\epsilon}} \quad (12)$$

に拠った. ただし, $K_{\epsilon} = 1.38 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$ である¹⁾.

2.3.1 の α 相, 2.3.2 の γ' も含めて, 全体の N 分布が Fig.8 である.

この結果は, 局所平衡の仮定をした場合には, 各種の条件で VB-Access をプラットフォームとする住田らによる“熱処理プレート”で容易に解析可能であり¹⁾, ほぼ同様な結果を示している.

また, 式(10), (12)で表わされる γ' と ϵ 相の層の厚さの時間変化を Fig.9 に示す. これから言えることは, γ' 層の厚さは 1/10~数 μm であるが, ϵ 相は極めて大きく, 20h の処理時間では 40 μm に達する. これは住田らの結果¹⁾ や Fig.2 の観察結果とも整合している.

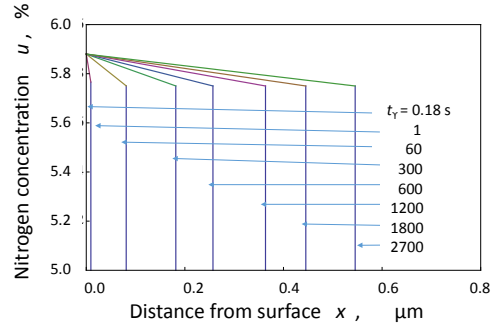


Fig.6 Variation of surface nitrogen concentration

4.2 窒化物の体積とその変化

4.2.1 格子定数の N 濃度依存と体積

Fe に窒素が格子間原子として拡散すると, 体積変化が起きる. α -Fe と γ' , ϵ 窒化物はそれぞれ bcc, fcc, hcp を基本とする Fig.10 のような構造をもち, それぞれの格子定数 (A) の窒素濃度依存性は以下ようになる. ただし, \bar{u} は原子分率, u は質量分率である.

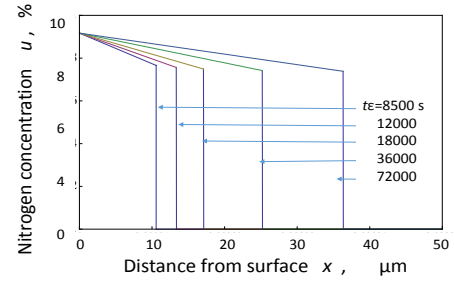


Fig.7 Progress of ϵ layer.

α -Fe bcc

$$\begin{aligned} a_{\alpha}(t) &= 2.8664 + 0.79\bar{u} \\ &= 2.8664 + 0.79(4u / (1 + 3u)) \end{aligned}$$

γ' 相 fcc

$$\begin{aligned} a_{\gamma'}(t) &= 3.572 + 0.78\bar{u} \\ &= 3.572 + 0.78(4u / (1 + 3u)) \end{aligned}$$

ϵ 相 hcpn

$$\begin{aligned} a_{\epsilon}(u) &= 2.519 + 0.50\bar{u} / (1 - \bar{u}) \\ &= 2.519 + 0.50(4u / (1 + 3u)) \\ &\quad / (1 - (4u / (1 + 3u))); \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} c_{\epsilon}(u) &= a(u)(1.633 - 0.05\bar{u} / (1 - \bar{u})) \\ &= a(u) \left(\frac{1.633 - 0.05(4u / (1 + 3u))}{1 - (4u / (1 + 3u))} \right) \end{aligned}$$

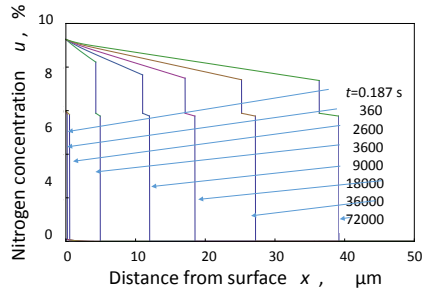


Fig.8 Global distribution of nitrogen concentration.

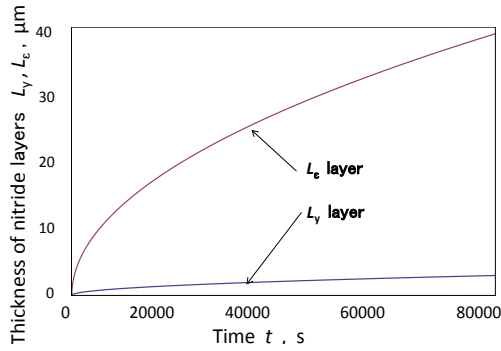


Fig.9 Change of layers thickness.

ところで Fig.10 からわかるようにそれぞれの単位胞にある Fe の数は Table 1 のように、 α -Fe では 2 個、 γ' 相では 4 個、 ϵ 相では 6 個となる。

したがって、N 原子は十分少ないとして、Fe 原子のみに注目した場合、モル体積はつぎのようになる。ここに、 N_A ($=6.022\ 141\ 29 \times 10^{23}$ 1/mol) は Avogadro 数である。

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Fe} : \quad V_\alpha(u) &= a_\alpha(u)^3 N_A / 2 \\ \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} : \quad V_\gamma(u) &= a_\gamma(u)^3 N_A / 4 \\ \epsilon\text{-Fe}_3\text{N} : \quad V_\epsilon(u) &= 3\sqrt{3}/2 a_\epsilon(u)^2 \cdot c_\epsilon(u) N_A / 6 \end{aligned} \quad (14)$$

これから、窒素の拡散による α 相の体積変化率は濃度が 0 である場合の体積に対して

$$R_\alpha(u) = \frac{V_\alpha(u) - V_\alpha(0)}{V_\alpha(0)} \quad (15-1)$$

(a) In early stage.

であり、 γ' 相と ϵ 相では相変態による体積変化

$$R_{\alpha\gamma}(u) = \frac{V_\gamma(u) - V_\alpha(0)}{V_\alpha(0)} \quad (15-2)$$

$$R_{\alpha\epsilon}(u) = \frac{V_\epsilon(u) - V_\alpha(0)}{V_\alpha(0)} \quad (15-3)$$

から $R_\alpha(u_{\alpha f} = 0.001)$, $R_{\alpha\gamma}(u_{\gamma f} = 0.0588)$ および $R_{\alpha\epsilon}(u_{\epsilon f} = 0.0917)$ は Table 1 の右欄のようになる。

また、 α -Fe から γ' , ϵ 相への結晶構造の変化による変態ひずみによる体積変化率は、式(15-2), (15-3)であるか

ら、同じ N 濃度に対して表示すると Fig.11 となるが、実際に変態が起きるのは、図中の矢印のように γ' については $u_\gamma = 9.6\%$ 、 ϵ では $u_\epsilon = 19.1\%$ であって、この結果は河田⁸⁾ に対してほぼ妥当な値である。

4.2.2 窒化ひずみの分布

α 相への拡散と式(15-1,2,3)によって求めた体積変化率をまとめて R_V とし、それを深さ方向分布に対して示した

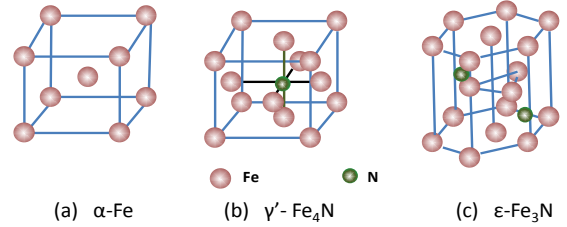


Fig.10 Unit cell of three lattices.

Table 1 Numbers of Fe atoms in an unit cell, molar volume and volume dilatation ratio for each structure.

Phase	Structure	Type of cell	Numbers of Fe atoms in unit cell	Molar volume, Å ³ N _A : Avogadro number	Volume dilatation ratio, %
α	Fe	bcc	2	$11.81N_A$	0.3
γ'	Fe ₄ N	fcc	4	$12.95N_A$	10.0
ϵ	Fe ₃ N	hcp	6	$14.07N_A$	19.5

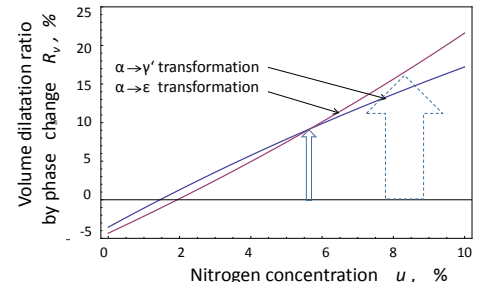


Fig.11 Volume dilatation ratio by phase change.

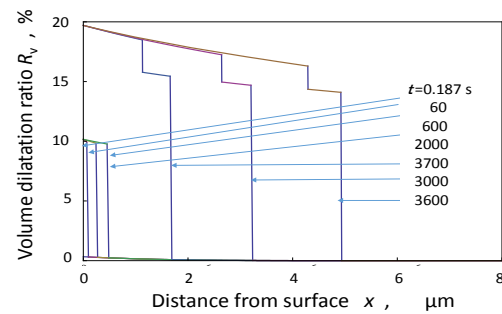


Fig.12 Evolution of volume dilatation ratio.

のが Fig.12 であり，図(a)は初期の α 相から γ 相を経て， ϵ 相の生成の開始直後まで，図(b)は ϵ 相について 20h までの結果である．これから， α 相生成による体積変化は極めて小さいこと， γ 相では約 10%， ϵ 相では 20%の表面での体積変化が起きるが， α 相の厚さは深さ方向にほとんど変化しないことがわかる．

(5) 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. 井上達雄、窒化における窒素濃度、化合物生成と体積変化、材料、63巻10号(2014) pp.735-740
2. 井上達雄、窒化におけるひずみと残留応力、材料、63巻10号(2014) pp.741-745
3. 井上達雄、変態塑性、材料、64巻410号(2014) pp.247-257
4. 平岡泰、渡邊陽一、梅澤修、低合金鋼のガス窒化により形成する化合物層中の γ 相および ϵ 相の相安定性及び炭素量の影響、熱処理、vol.54, no.6(2014), pp.313-318.
5. 平岡泰、渡邊陽一窒化ポテンシャル制御したガス窒化処理による低合金鋼の化合物層相構造制御。熱処理、Vol.55, No.1(2015), p1.
- 6.平岡泰、渡邊陽一、ガス窒化における窒化ポテンシャル制御および熱力学計算手法を活用した低合金鋼の化合物層相構造制御。熱処理、Vol.55, No.1(2015), pp.7-11.
7. Takuya Uehara, "Molecular dynamics simulation of tensile properties of nano-layered materials", *Advanced Materials Research*, Vol. 741 (2013.8), pp. 79-83.
8. Takuya Uehara, "Phase field simulation of stress distribution in lamellar eutectic structure", Abst. The 3rd Int. Symp. on Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification, Casting and Refining (CSSCR2013), May 20-23,

2013, Helsinki/Stockholm, #O-28.

[学会発表] (計 2 件)

1. 本間雄太, 巨東英, 向井竜二、片面浸炭焼入れにおける非弾性変形挙動に関する研究。第26回バイオメディカル・ファジィ・システム学会年次大会 講演論文集(2013), pp65-68
2. 熊倉 資典, 巨東英, 向井 竜二、過共析鋼の焼入れ・焼戻しシミュレーションとその実験検証。第26回バイオメディカル・ファジィ・システム学会年次大会 講演論文集(2013), pp69-72

(6) 研究組織

(1) 研究代表者

井上 達雄 (INOUE, Tatsuo)
埼玉工業大学・付置研究所・教授
研究者番号：1 0 0 2 5 9 5 0

(2) 研究分担者

上原 拓也 (UEHARA, Takuya)
山形大学・理工学研究科・教授
研究者番号：5 0 3 1 1 7 4 1

(2) 研究分担者

渡邊 陽一 (WATANABE, Youichi)
仙台高等専門学校・その他の部局等・その他
研究者番号：6 0 5 1 5 1 5 4

(2) 研究分担者

向井 竜二 (MUKAI, Ryuji)
埼玉工業大学・公私立大学の部局等・その他
研究者番号：4 0 3 9 8 5 4 0