

## 技術論文



Technical Paper

# 熱力学計算を用いた浸炭窒化処理時の表面窒素濃度 予測手法開発

辻井健太<sup>\*1</sup>, 山崎歩見<sup>\*1</sup>, 田中優樹<sup>\*2</sup>, Marian Georg SKALECKI<sup>\*3</sup>,  
Matthias STEINBACHER<sup>\*3</sup>, Hans-Werner ZOCH<sup>\*3</sup>

## Development of a Prediction Method for Carbonitrided Surface Nitrogen Content by Computational Thermodynamics

Kenta TSUJII, Ayumi YAMAZAKI, Yuuki TANAKA, Marian Georg SKALECKI,  
Matthias STEINBACHER and Hans-Werner ZOCH

### Synopsis

*In this study, a new method for predicting the nitrogen content of a carbonitrided surface using computational thermodynamics with Thermo-Calc was developed. The nitrogen content of alloyed steel, which is in equilibrium between the steel surface and the atmosphere, was predicted using the nitriding potentials and Thermo-Calc, and the experimental and calculated results were compared using pure iron. For lower nitrogen levels, the accuracy of prediction was sufficient. However, for higher nitrogen levels, the experimental nitrogen content was lower than the calculated value, which was attributed to pore formation. Through a comparison of the described method with the conventional one, it was confirmed that our novel prediction method exhibits sufficient accuracy to predict the nitrogen content following carbonitriding.*

## 1. 緒言

表面硬化熱処理の一つであるガス浸炭処理は、部材の強度や摩耗、疲労特性を飛躍的に向上させることが可能である。同処理では、Boudouard 平衡で反応が進行し、雰囲気から炭素（以下、C）が鋼材表面に供給される<sup>1)</sup>。この Boudouard 反応は雰囲気の管理が容易であり、技術的にも確立していることから、ガス浸炭処理は工業的に広く用いられている。

一方で、ガス浸炭窒化処理は、Cに加えて窒素（以下、N）を同時に鋼材表面に吸収させる熱処理手法であ

り、浸炭処理と比べ、さらに耐摩耗性、耐ピッチング性を向上させることが可能である<sup>2), 3)</sup>。上記理由から、浸炭窒化処理に関してこれまでに多くの研究が行われている<sup>4) ~ 10)</sup>。しかし、CとNが相互作用をおよぼすため、これまで狙いのC、N濃度を得ることは困難とされてきた。例えば、浸炭窒化処理後の表層に過剰なC、Nが存在する場合、焼入後に残留 $\gamma$ が多く存在し、硬さが低下する。逆に、C、Nが不足することで狙いの特性が得られないことが問題視されていた。したがって、浸炭窒化処理において、CおよびN濃度を狙い通り制御すること、および、その濃度を事前に予測することは、浸炭窒

2020年9月29日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 3 Dr. Eng., Heat Treatment, Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT

化処理の普及に非常に重要な技術である。

近年、浸炭窒化処理時の雰囲気測定と制御をおこなうハードウェア開発が行われている<sup>4), 5)</sup>。Bischoffらは、NH<sub>3</sub>分析計、H<sub>2</sub>分析計により炉内窒化ポテンシャル（以下、K<sub>N</sub>）を測定し、その値を元に導入ガスの制御を行うことに加え、従来から行われているO<sub>2</sub>センサ、CO分析計を使ったカーボンポテンシャル（以下、C<sub>p</sub>）制御を同時に行うことでCとNを同時に制御することが可能と報告している。

また、WinterらはK<sub>N</sub>、C<sub>p</sub>に加えて、合金元素の影響を考慮したC、N濃度予測手法を報告している<sup>11), 12)</sup>。しかしながら、合金元素や処理温度の適用範囲が不明確であり、課題があると言える。

一方、近年、熱力学計算を表面硬化熱処理の予測に利用する試みが行われている。Yangや平岡らは、ガス窒化時の相構造の予測に熱力学計算を応用している<sup>13), 14)</sup>。彼らは、ガス窒化時の制御に用いられるLehrer図を熱力学計算ソフトウェアにより作成する手法を開発し、従来の純鉄以外の合金鋼Lehrer図を作成し、実用材の窒化処理に応用している。上記熱力学計算ソフトウェアでは、各相中におけるC、Nの各種熱力学パラメータが算出できるが、これらを浸炭窒化処理時の表面C、N濃度の予測手法にも応用できる可能性がある。上記手法によりC、N濃度の予測が可能となれば、浸炭窒化処理の普及だけでなく、新たな材料開発、熱処理開発の進展にも寄与すると考えられる。

しかしながら、熱力学計算を用いた浸炭窒化処理の表面C、N濃度予測に関してはこれまでに報告されていない。そこで、本研究では、浸炭窒化処理時の表面N濃度について、熱力学計算を用いた予測手法の検討を行った。

## 2. 窒素濃度予測手法

浸炭窒化処理中では、浸炭反応と窒化反応がそれぞれ同時に起こるが、ここでは窒化反応に絞り、熱力学反応について示す。窒化雰囲気において、Nの化学ポテンシャルは、熱力学的な窒化反応の大きさを示す指標となる<sup>15)</sup>。熱力学平衡時におけるNの化学ポテンシャルは、鋼表面と窒化雰囲気と同じとなるため、以下の式(1)のように記述される。

$$\frac{1}{2}\mu_{N_2,g} = \mu_{N,s} \quad (1)$$

ここで、 $\mu_{N_2,g}$ は雰囲気中のNの化学ポテンシャル、 $\mu_{N,s}$ は鋼表面のNの化学ポテンシャルである。また、Nの化学ポテンシャルは、Nの活量と関係があり、以下の式で表せる。

$$\frac{1}{2}\mu_{N_2,g}^0 + \frac{1}{2}RT \ln\left(\frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^0}\right) = \mu_{N,s}^0 + RT \ln a_N \quad (2)$$

ここで、 $\mu_{N_2,g}^0$ は標準状態での雰囲気中のNの化学ポテンシャル、 $\mu_{N,s}^0$ は標準状態での鋼表面のNの化学ポテンシャル、Rは気体定数、Tは絶対温度、 $P_{N_2}$ はN<sub>2</sub>分圧、 $P_{N_2}^0$ は標準状態でのN<sub>2</sub>分圧、 $a_N$ はNの活量である。

Nの化学ポテンシャルは、N<sub>2</sub>ガス中では小さい。一方、NH<sub>3</sub>ガス中では大きい。通常、浸炭窒化処理にはNH<sub>3</sub>ガスが使用される。ここで、NH<sub>3</sub>ガスを使った窒化反応は次式で表せる。



ここで、[N]はNH<sub>3</sub>ガスから解離生成したNを表す。

局所平衡において、ガス中のNと鋼表面のNの活量 $a_N$ は、以下のように与えられる。

$$a_N = K \frac{P_{NH_3} P_0^{1/2}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (4)$$

ここで、Kは窒化反応の平衡定数<sup>15)</sup>、 $P_{NH_3}$ はNH<sub>3</sub>分圧、 $P_{H_2}$ はH<sub>2</sub>分圧、 $P_0$ は全圧を表す。また、前述した窒化ポテンシャルK<sub>N</sub>は、NH<sub>3</sub>分圧とH<sub>2</sub>分圧を用いて以下のように定義される。

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (5)$$

単位は、Pa<sup>-1/2</sup>またはatm<sup>-1/2</sup>である。

表面N濃度予測のための熱力学計算には、CALPHAD法を使用した計算ソフトウェアであるThermo-Calcを用いた（データベースとして、TCFE7を使用）。Thermo-Calcにより、副格子モデルを用いてオーステナイト相や合金窒化物とC、Nとの固溶体におけるギブスエネルギーやその他熱力学パラメータを計算し、N濃度と各熱力学特性値（化学ポテンシャルや活量など）との関係を算出できる<sup>16), 17)</sup>。

また、浸炭窒化処理時にNH<sub>3</sub>分析計、H<sub>2</sub>分析計を用いることで、(5)式の反応を制御できることから、処理時の表面N濃度を予測することが可能となる。

## 3. 実験方法

### 3.1 供試材

本研究では、試料として純鉄に近い組成の箔を用いた。Table 1に化学組成を示す。この試料は厚さが50 μmであり、浸炭窒化処理中のC、Nの拡散距離に対して十分に薄いため、処理中短時間で試料全体が平衡濃度に達する。そのため、この試料を用いることで平衡N濃度を導くことができる。

Table 1. Chemical composition (mass%).

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
Foil	0.03	0.03	0.18	0.03	0.02	0.04	<0.01

### 3. 2 浸炭窒化処理方法

Fig. 1 に浸炭窒化処理条件の概要を示す。本研究では、有効寸法 300 mm × 300 mm × 300 mm の Solo Swiss 社製滴注式ガス浸炭窒化炉を用いて、箔試料に 1123 K、7.2 ks で浸炭窒化処理を行い、油冷した。また、Table 2 には浸炭窒化処理の詳細条件を示す。炉内において、ガス導入ノズルは加熱室上部に配置され、分析ガスは炉内下部から分析計に送られる。炉の雰囲気制御のために、ジルコニア製の O<sub>2</sub> センサ、NDIR 式の H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 分析計を使用した。また、キャリアガスにはメタノール分解ガスを、希釈用には N<sub>2</sub> ガスを用いた。炉内 H<sub>2</sub> 濃度変更のため、メタノールを 0.26 l/h または 0.36 l/h、N<sub>2</sub> ガスを 0.20 m<sup>3</sup>/h、0.05 m<sup>3</sup>/h のそれぞれ 2 水準用い浸炭窒化処理を行った。エンリッチガスにはプロパンを使用した。本研究では N 濃度の変化に焦点を当てるため、C 濃度が全て 0.6 mass% となるよう C<sub>p</sub> を制御し、処理を行った。また、本炉は、NH<sub>3</sub> ガス導入によって生じる希釈効果で C<sub>p</sub> が下がらないように補正する機構が付いている。NH<sub>3</sub> ガスは、狙いの NH<sub>3</sub> 濃度になるように流量を制御した。また、K<sub>N</sub> は浸炭窒化処理終盤 0.6 ks の NH<sub>3</sub> および H<sub>2</sub> 分析値から、式 (5) により計算した値である。

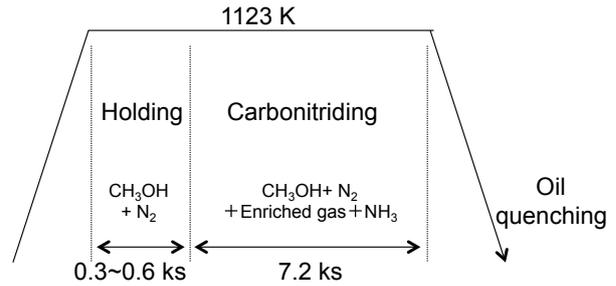


Fig. 1. Carbonitriding condition.

### 3. 3 評価方法

本研究では、浸炭窒化処理を施した箔試料を用いて吸収熱伝導度法により N 濃度を、燃焼赤外線吸収法により C 濃度を測定した。また、箔試料の断面を光学顕微鏡で観察し、Pore (ポイド, 空隙) 発生有無を確認した。合わせて、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, 加速電圧 15 kV) を用いて C と N の線分析を行った。

## 4. 結果および考察

### 4. 1 浸炭窒化処理中の炉内ガス分析

Fig. 2 に、浸炭窒化処理中に各分析計から得られた炉中のガス濃度、およびそれらを元に計算して得られた浸炭ポテンシャル (以下、K<sub>C</sub>)、C<sub>p</sub>、K<sub>N</sub> の推移の一例を示す。ここで K<sub>C</sub> は、以下の Boudouard 反応<sup>12)</sup>,

$$2CO = [C] + CO_2 \tag{6}$$

Table 2. Carbonitriding conditions.

No.	CH <sub>3</sub> OH (l/h)	N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Target C <sub>p</sub> (mass%)	Measured C <sub>p</sub> (mass%)	Target NH <sub>3</sub> (ppm)	Measured NH <sub>3</sub> (ppm)	Measured H <sub>2</sub> (%)	K <sub>N</sub>
1	0.26	0.20	0.6	0.61	276	273	37.4	0.0012
2	0.36	0.05	0.6	0.58	350	271	50.5	0.0008
3	0.36	0.05	0.6	0.58	450	448	51.0	0.0012
4	0.36	0.05	0.6	0.59	604	607	52.1	0.0016
5	0.26	0.20	0.6	0.61	604	603	38.4	0.0025
6	0.36	0.05	0.6	0.58	850	845	50.5	0.0024
7	0.36	0.05	0.6	0.58	1250	1247	51.1	0.0034
8	0.26	0.20	0.6	0.59	1250	1245	37.6	0.0054
9	0.26	0.20	0.6	0.60	1250	1247	37.9	0.0053
10	0.36	0.05	0.6	0.59	1600	1599	50.6	0.0044
11	0.26	0.20	0.6	0.61	1811	1809	40.3	0.0071
12	0.36	0.05	0.6	0.59	1811	1800	52.3	0.0048
13	0.26	0.20	0.6	0.61	2500	2489	40.0	0.0098
14	0.36	0.05	0.6	0.59	2929	2926	53.6	0.0075
15	0.26	0.20	0.6	0.59	3019	3066	41.2	0.0116
16	0.26	0.20	0.6	0.60	0	0	37.0	0

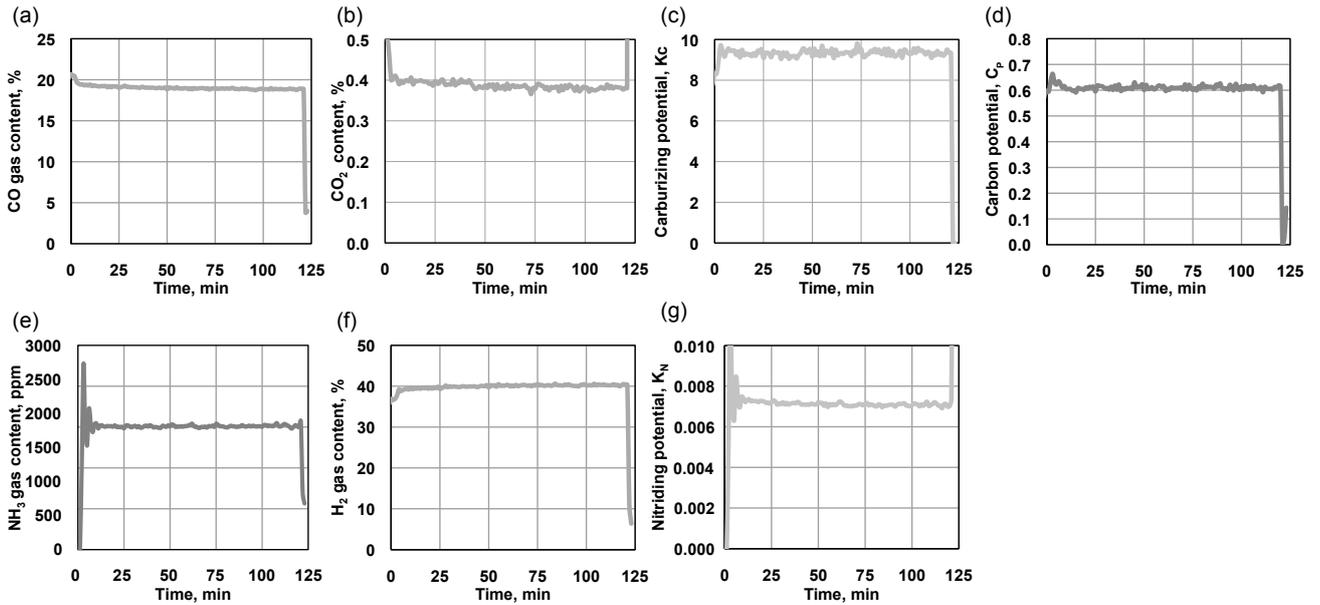


Fig. 2. An example of gas trend during a carbonitriding process: No. 11. (a) CO gas content, %, (b) CO<sub>2</sub> gas content, %, (c) Carburizing potential, K<sub>C</sub>, (d) Carbon potential in the atmosphere, mass%, (e) NH<sub>3</sub> gas content, ppm, (f) H<sub>2</sub> gas content, %, (g) Nitriding potential, K<sub>N</sub>.

における、CO分圧とCO<sub>2</sub>分圧の比により以下の式で表される。

$$K_C = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (7)$$

ここで、 $P_{CO}$ はCO分圧、 $P_{CO_2}$ はCO<sub>2</sub>分圧である。

Fig. 2(a) から (d) に示すように、浸炭反応に関するCO濃度は処理中漸減しているが、CO<sub>2</sub>濃度も低下しているため、 $K_C$ と $C_p$ はほぼ一定に保たれている。これは制御側で $K_C$ が一定となるよう、エンリッチガスの流量を調整しているためである。一方で、Fig. 2(e)に示すように窒化反応に関するNH<sub>3</sub>濃度は、処理序盤は大きく上下するが、短時間で狙いの濃度で安定化する。また、Fig. 2(f)に示すH<sub>2</sub>濃度も処理中は、ほぼ一定濃度である。したがって、Fig. 2(g)に示すように(5)式で計算される $K_N$ も処理中一定であった。

#### 4. 2 窒素濃度への各因子の影響

Fig. 3に、炉内残留NH<sub>3</sub>濃度と吸収熱伝導度法により測定した浸炭窒化処理後箔試料のN濃度の関係を示す。図中のプロットは、炉内2~3か所で測定したN濃度の平均値であり、エラーバーはそのバラつきを示している。Fig. 3より、今回浸炭窒化処理を実施した小型の浸炭窒化炉では炉内バラつきが小さいことが確認できるため、本研究では、各処理ごとのN濃度平均値を解析に用いた。Bischoffらの報告通り<sup>4), 5)</sup>、炉内残留NH<sub>3</sub>濃度とN濃度は相関関係を持ち、炉内残留NH<sub>3</sub>濃度が上

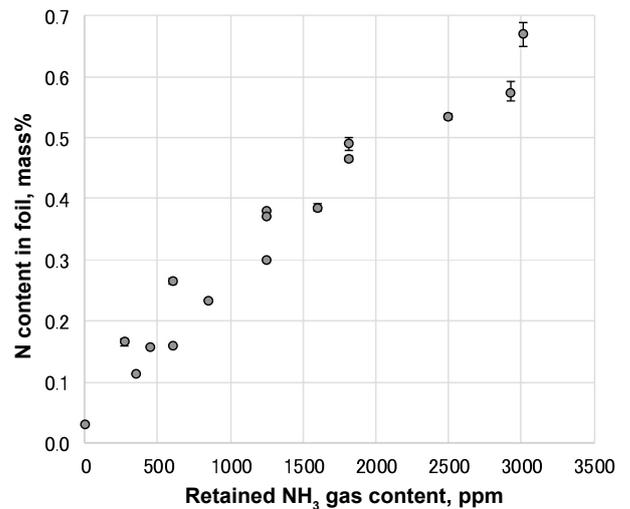


Fig. 3. Relationship between retained NH<sub>3</sub> gas content and nitrogen content in the foil.

昇するほど、N濃度も増加する。しかしながら、同一の炉内残留NH<sub>3</sub>濃度においてもN濃度に0.1 mass%程度の差異が生じる場合がある。これは炉内H<sub>2</sub>濃度から説明できる。Fig. 4に炉内H<sub>2</sub>濃度とN濃度の関係を示す。ここでは、炉内残留NH<sub>3</sub>濃度の狙いが同じである水準を同一の表示記号で示している。同じ炉内残留NH<sub>3</sub>濃度にも関わらず、炉内H<sub>2</sub>濃度の増加によりN濃度の減少が認められる。よって、浸炭窒化処理において精度良くN濃度を制御するためには、A<sub>1</sub>点以下の窒化処理同様<sup>13)</sup>、NH<sub>3</sub>濃度とH<sub>2</sub>濃度を同時に制御することが重要

であると言える。Fig. 5 に示す  $K_N$  と N 濃度の関係から、 $K_N$  と N 濃度には相関関係があり、特に  $K_N < 0.005$  の低  $K_N$  領域ではバラつきが小さく、良い相関関係を示していることがわかる。これは浸炭窒化処理時の N 濃度を  $K_N$  値により制御できることを示している。一方で、 $K_N > 0.005$  の高  $K_N$  領域では、低  $K_N$  領域に比べてバラつきが大きいことが確認できる。これは、高 N 濃度領域では  $K_N$  値以外にバラつきが発生する要因があることを示している。

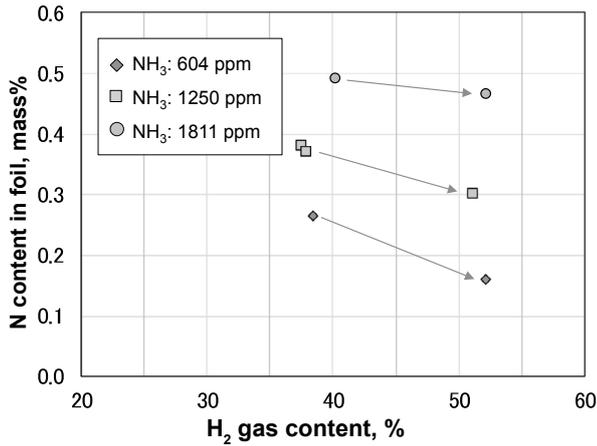


Fig. 4. Relationship between H<sub>2</sub> gas content and nitrogen content in the foil.

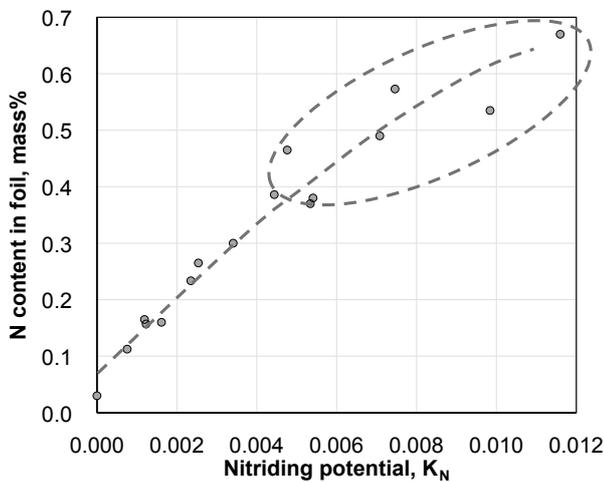


Fig. 5. Relationship between nitriding potential and nitrogen content in the foil.

### 4. 3 熱力学計算で算出した窒素濃度の精度

各浸炭窒化処理における N 濃度について、2 章で説明した手法による計算値と実際の実験値との関係を Fig. 6 に示す。ここで  $K_N$  には Table 2 の値を用いた。また、C や合金元素の影響は考えず、純鉄と N のみを計算に考慮し、N 濃度を算出した。Fig. 6 から低 N 濃度領域では

計算値と実験値が重なる点もあるが、高 N 濃度領域になるに従い、計算値と実験値の乖離が広がるのがわかる。この一要因として、浸炭窒化処理において N と同時に導入される C の影響、つまり、C により平衡 N 濃度が低下する効果を考慮していないことが考えられる。一般に、熱力学平衡時の一成分の平衡濃度への他成分の影響を考える場合、活量計算が実施される。浸炭窒化処理における N 活量は、純鉄と合金でそれぞれ異なる平衡 N 濃度  $N_p$  と  $N_{alloy}$  を用いて以下のように表される<sup>12)</sup>。

$$a_N = f_N^{Fe-N} \times N_p = f_N^{Fe-N} \times f_N^{alloy} \times N_{alloy} \quad (8)$$

ここで、 $f_N^{Fe-N}$  は純鉄における N の活量係数、 $f_N^{alloy}$  は以下で表される合金における N の活量係数である。

$$f_N^{alloy} = \frac{a_N^{alloy}}{a_N^{Fe-N}} = \frac{N_p}{N_{alloy}} \quad (9)$$

浸炭窒化処理における C の影響を含めて、 $f_N^{alloy}$  は熱力学計算ソフトウェアにより計算することが可能である。本研究においては、C 濃度を 0.6 mass% として計算した。ここで、各浸炭窒化処理後の箔試料 C 濃度を実験値ではなく、0.6 mass% とした理由を以下に記載する。Fig. 7 に、処理 No. 11 の箔試料断面を EPMA により線分析した結果を示す。Fig. 7(a) の C 濃度分布測定結果から、箔試料は表面にかけて脱炭が生じていることが確認できる。今回用いた炉において、箔試料は浸炭窒化処理後の焼入の際、炉から大気中に搬出され、焼入れ油槽に移動する。移動時間は 5~10 s であるが、その際に表面から脱炭したものと推測される。上記短時間移動における脱炭の影響度に関しては、有限要素法を用いた計算で妥当性を確認している。本研究では箔試料を用いたため、上述した脱炭の影響が相対的に大きくなり、燃焼赤外線吸収法で測定した試料全体の平均値としても狙いに対して低い C 濃度となる試料が散見された。よって、今回は雰囲気  $C_p$  の値を計算に用いることとした。なお、脱炭影響が認められない箔試料内部においては、狙い C 濃度が得られていることを確認している。一方で、Fig. 7(b) に示す N 濃度分布において脱窒は認められず、箔試料内で均一であり、浸炭窒化処理後の N 濃度を維持していると考えられる。Fig. 8 に、C の影響を考慮して再計算した N 濃度と実験値を比較した結果を示す。0.4 mass% 程度までの低 N 濃度領域では実験値と計算値の相関が非常に高いことがわかる。よって、C 影響を考慮した本計算手法を用いることで、0.4 mass% 程度までは浸炭窒化処理後の N 濃度を予測可能であると言える。一方で、それより高い N 濃度領域では計算値と実験値の乖離が存在する。以下に、その乖離の要因について考察する。

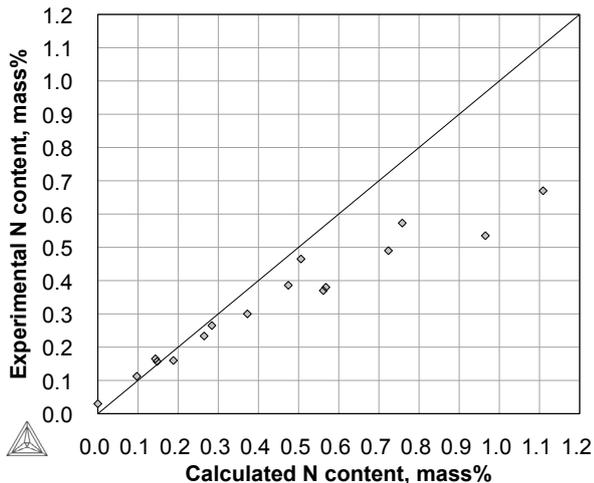


Fig. 6. Relationship between the calculated nitrogen content and the experimental nitrogen content. This calculation does not take the influence of alloying elements on nitrogen activity into account.

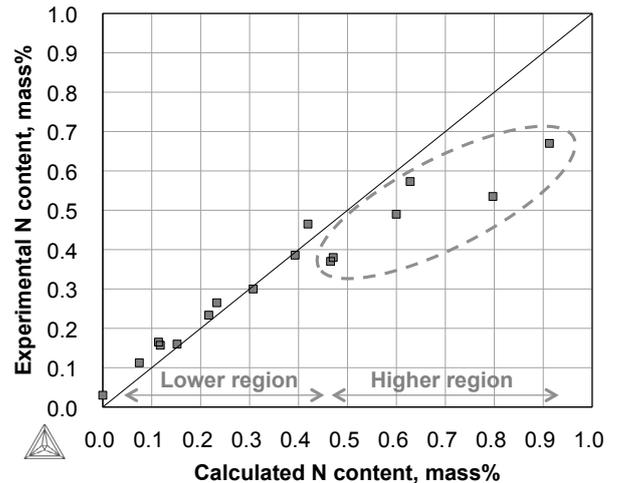


Fig. 8. Relationship between the calculated and experimental nitrogen content. This calculation takes into account the influence of carbon content (0.6 mass%) on the nitrogen activity.

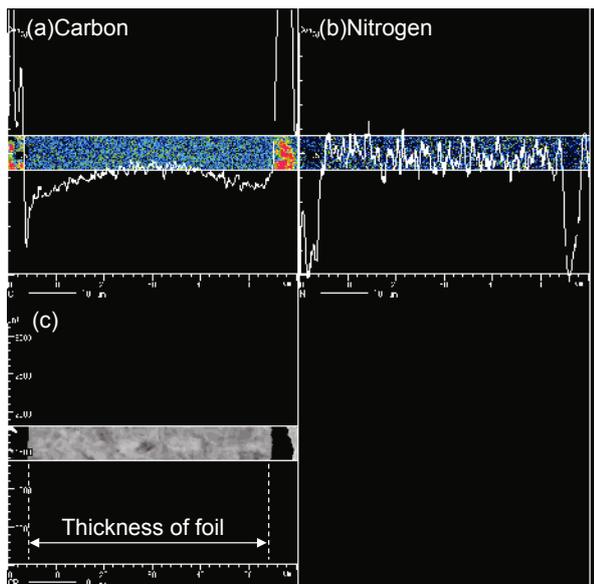


Fig. 7. Carbon and nitrogen distribution within the foil using EPMA. (a) Carbon, (b) Nitrogen, (c) Backscattered electron image (Treatment No. 11).

#### 4. 4 Pore生成の影響

従来研究から、浸炭窒化処理時に過剰なNが導入されるとPoreが発生することが知られている<sup>18)</sup>。Slyckeらは、純鉄を用いた研究で $>0.4 \text{ mass\%}$ のNが導入されると平衡値からのずれが生じ、また、N濃度にバラつきが生じ出すと報告している<sup>18)</sup>。Fig. 9に、本研究における浸炭窒化処理後の代表的な箔試料断面の光学顕微鏡像

を示す。本研究においては、Fig. 9(d)に示すNo. 15でのみ明確なPoreが確認された。Poreは結晶粒界に沿って存在することから、結晶粒界に拡散した多量のNが $\text{N}_2$ ガスとして生成したと推測する。今回Fig. 9(b)(c)に示すNo. 11および14には明確なPoreは確認されなかったが、これは、比較的Poreの生成量が少なく、今回の観察位置には出現していなかったためと推定する。以上より、本研究において、 $>0.4 \text{ mass\%}$ の範囲で熱力学計算との乖離が生じ、かつ、バラつきが生じたのはPore生成が一要因であると推測している。

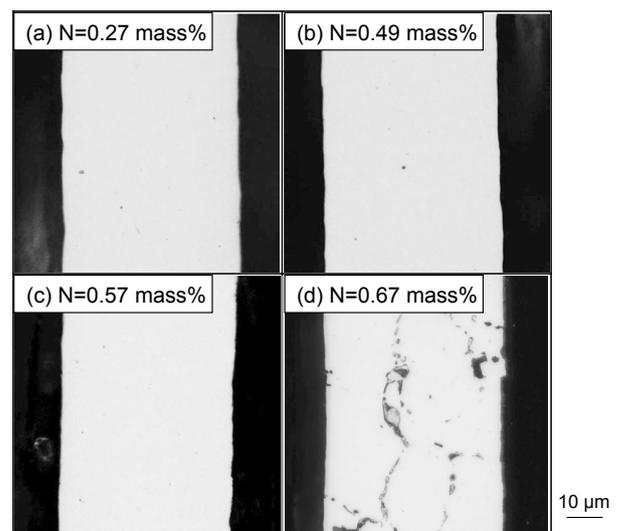


Fig. 9. Optical micrographs after carbonitriding. (a) No. 5:  $K_N=0.0025$ , (b) No. 11:  $K_N=0.0071$ , (c) No. 14:  $K_N=0.0075$ , (d) No. 15:  $K_N=0.0116$ .

### 4. 5 従来報告予測手法との比較

本研究で検討した熱力学計算を用いた予測手法の精度を検証するため、従来報告があるN濃度予測手法との比較を実施した。Winterら<sup>11), 12)</sup>によれば、浸炭窒化処理中の雰囲気中の平衡N濃度は以下の式で計算が可能である。

$$\log(N_p) = \log\left(\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right) - \frac{2210}{T} + 3.91 \quad (10)$$

雰囲気中の平衡N濃度と合金鋼中の平衡N濃度の関係より、 $N_{alloy}$ は以下のように表される。

$$N_{alloy} = \frac{N_p}{f_N} \quad (11)$$

また、合金元素のN活量係数への影響についても報告があり、 $f_N^{alloy}$ は以下のように計算することが可能である<sup>11)</sup>。

$$\log(f_N^{alloy}) = \sum e_{Nj} \times w_j \quad (12)$$

ここで、 $e_{Nj}$ は、各合金における相互作用パラメータであり、 $w_j$ は、各合金元素の添加量(mass%)である。

Fig. 10に、Winterらの手法により求めたN濃度と実験値との関係を示す。この計算における相互作用パラメータは、C濃度を0.6 mass%とした時の計算値を用いている。Fig. 10から、従来報告手法を用いた計算値は実験値に対して一定の相関があることが確認できる。ここで、Fig. 11(a)に本研究における手法での計算値、(b)に従来報告手法での計算値をそれぞれ横軸に、実験値と計算値の差を縦軸にプロットした結果を示す。Fig. 11より、従来報告手法では、全N濃度範囲において計算値と実験値に乖離があるのに対し、本研究での手法で

は、 $> 0.4 \text{ mass\%}$ の高N濃度領域では、従来報告手法と比較し、乖離の程度は同等、あるいはより大きい、 $< 0.4 \text{ mass\%}$ の低N濃度領域では、乖離が小さい傾向にあると言える。以上より、今回検討した熱力学計算を用いた予測手法は、浸炭窒化処理時のN濃度について、従来報告手法よりも精度良く予測可能であると考えられる。

なお、本研究では、 $C_p$ や温度を固定した条件であったため、今後は、さまざまな条件での有効性の検証が必要である。また、本研究での手法は、合金元素の影響をより考慮できることから、純鉄だけでなく、合金鋼でのN濃度も精度よく予測可能であると考えられる。実用鋼における検証も今後必要である。

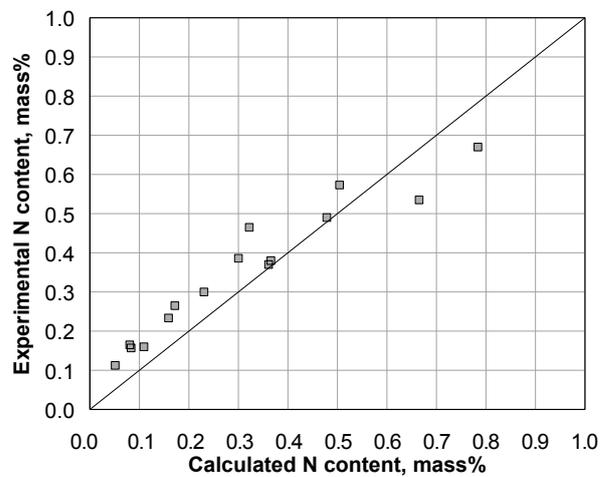


Fig. 10. Relationship between the calculated nitrogen content (using the previous study's method<sup>11)</sup>) and the experimental nitrogen content. This calculation takes into account the influence of carbon content (0.6 mass%) on nitrogen activity.

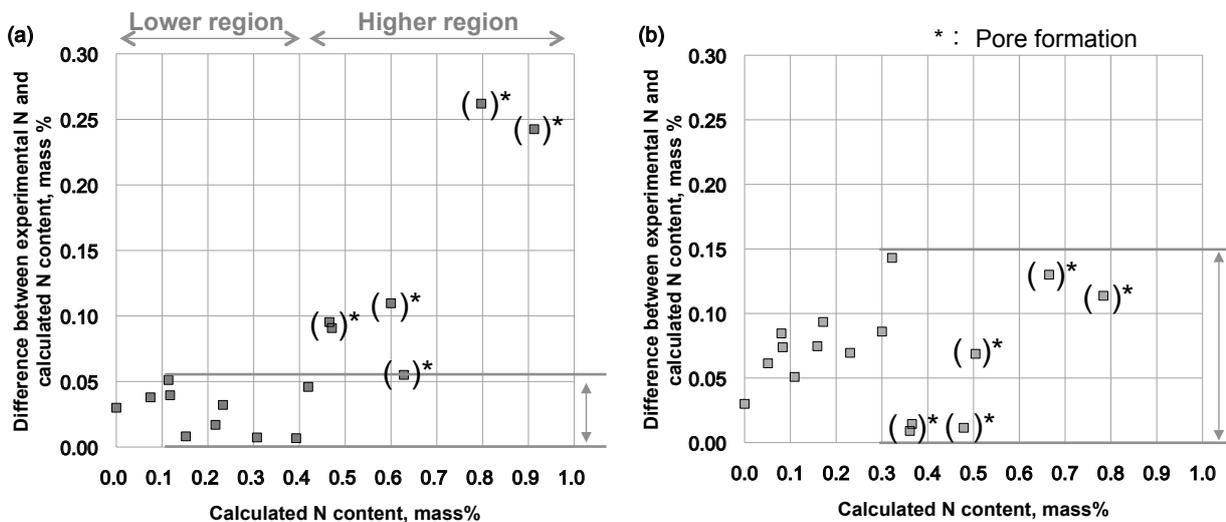


Fig. 11. Comparison with the prediction accuracy of 2 methods.

(a) Calculation result with computational thermodynamics, (b) Calculation result with previous study's method<sup>11)</sup>.

## 5. 結 言

本研究では、浸炭窒化処理後の表面N濃度を予測する手法として、Thermo-Calcによる熱力学計算を用いた手法について検討を行った。

- (1) 浸炭窒化処理後の表面N濃度は、窒化ポテンシャル  $K_N$  と Thermo-Calc を用いた熱力学計算により導出が可能である。
- (2) N濃度の予測精度はCの影響を考慮することで向上した。
- (3) 本手法による計算値は、低N濃度領域においては実験値と良く一致したが、高N濃度領域においては、実験値に対し大きい値となった。この乖離は、Pore発生が一要因と推定される。
- (4) 本手法では、Pore発生の影響のない低N濃度領域において、従来報告手法よりも精度よくN濃度を予測することが可能である。

### (文 献)

- 1) 内藤武志：浸炭焼入れの実際，日刊工業新聞社，1999，11.
- 2) 渡邊陽一，成田直樹，梅垣俊造，三島良直：鉄と鋼，**84**(1998)，12，902.
- 3) 大同特殊鋼(株)：電気製鋼，**84**(2013)，1，71.
- 4) S. Bischoff, H. Klümper-Westkamp, F. Hoffmann and H.-W. Zoch: HTM J. Heat Treat. Mater., **65**(2010)，3，141.
- 5) S. Bischoff, H. Klümper-Westkamp, F. Hoffmann and H.-W. Zoch: HTM J. Heat Treat. Mater., **67**，(2012)，3，217.
- 6) 大木力：鉄と鋼，**93**(2007)，3，220.
- 7) J. Slycke and T. Ericsson: J. Heat Treat., **2**(1981)，2，97.
- 8) M. G. Skalecki, H. Klümper-Westkamp, M. Steinbacher and H.-W. Zoch: HTM J. Heat Treat. Mater., **74**(2019)，4，215.
- 9) H. Komata, Y. Iwanaga, T. Ueda, K. Ueda and N. Mitamura: Tribol. schmierungstech., **62**(2015)，54.
- 10) 内藤武志：浸炭焼入れの実際，日刊工業新聞社，1999，182.
- 11) K.-M. Winter: J. Mater. Eng. Perform., **22**(2013)，7，1945.
- 12) M. G. Skalecki, H. Klümper-Westkamp, M. Steinbacher and H.-W. Zoch: HTM J. Heat Treat. Mater., **73**(2018)，2，80.

- 13) M. Yang, B. Yao, Y. H. Sohn and R. D. Sisson, Jr.: Int. Heat Treat. Surf. Eng., **5**(2011)，3，122.
- 14) 平岡泰，渡邊陽一，梅澤修：熱処理，**54**(2014)，6，313.
- 15) E. J. Mittemeijer and J. T. Slycke: Surf. Eng., **12**(1996)，2，152.
- 16) N. Saunders and A. P. Miodownik: Calphad (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Pergamon, Oxford, 1998.
- 17) J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. F. Shi and B. Sundman: Calphad, **26**(2002)，273.
- 18) J. Slycke and T. Ericsson: Heat Treatment '81, The Metals Society, Birmingham, 1983, 185.

本論文は、日本鉄鋼協会英文学術論文誌「ISIJ International」60巻(2020)9号に掲載された“Development of a Prediction Method for Carbonitrided Surface Carbon and Nitrogen Contents by Computational Thermodynamics and Validation by Carbonitriding for Pure Iron”，pp.2051-2058の内容を翻訳し、加筆修正したものである。



辻井健太



山崎歩見



田中優樹



Marian Georg  
Skalecki



Matthias  
Steinbacher



Hans-Werner Zoch