OUKA
Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | プラズマイオン窒化法によるニッケル合金の窒化硬化機構に関する基礎的研究 |
| Author(s) | 眞喜志, 隆 |
| Citation | 大阪大学, 1992, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3060102 |
| rights | |
| Note | |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

# プラズマイオン窒化法による
# ニッケル合金の窒化硬化機構
# に関する基礎的研究

1991年12月

眞 喜 志 隆

# 目 次


第１章　緒　論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

第２章　プラズマイオン窒化法の特徴および処理パラメータ
の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

２．１　緒　言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

２．２　プラズマイオン窒化法の特徴 ・・・・・・・・・・・ 7

２．３　使用材料および実験方法 ・・・・・・・・・・・・・ 8

２．３．１　プラズマイオン窒化装置および処理方法 ・・ 8

２．３．２　使用材料 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12

２．３．３　表面硬さおよび窒化層厚さの測定法 ・・・・ 13

２．４　表面硬さおよび窒化層厚さに及ぼす
窒化処理パラメータの影響 ・・・・・・・・・・・ 14

２．４．１　表面硬さに及ぼす窒化層厚さの影響 ・・・・ 14

２．４．２　窒化温度の影響 ・・・・・・・・・・・・・・ 15

２．４．３　窒化時間の影響 ・・・・・・・・・・・・・・ 17

２．４．４　窒素と水素の混合比の影響 ・・・・・・・・・ 20

２．４．５　窒素と水素の混合ガスのガス圧力の影響 ・・ 21

２．４．６　放電電圧および放電電流の影響 ・・・・・・・ 22

２．５　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23

第３章　ニッケルの表面硬化特性に及ぼす合金添加元素
の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26

３．１　緒　言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26

３．２　使用材料および実験方法 ・・・・・・・・・・・・・ 26

３．２．１　使用材料　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　26
３．２．２　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　28
３．３　窒化硬化特性の及ぼす合金元素の影響　・・・・・・・・　29
３．３．１　表面硬さに及ぼす合金元素の影響　・・・・・・・　29
３．３．２　断面組織観察　・・・・・・・・・・・・・・・・・　35
３．３．３　窒化層のEPMAおよびEDX 分析　・・・・・・・・　38
３．３．４　透過型電子顕微鏡を用いた窒化層微細構造
の観察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　40
３．３．５　試験片表面のＸ線回折結果　・・・・・・・・・・　46
３．４　窒化層形成機構の検討　・・・・・・・・・・・・・・・　51
３．４．１　窒化層形成位置の検討　・・・・・・・・・・・・　51
３．４．２　窒化層成長の活性化エネルギ　・・・・・・・・・　54
３．４．３　窒化層形成機構の検討　・・・・・・・・・・・・　57
３．４．４　窒化層形成機構の考察　・・・・・・・・・・・・　63
３．５　窒化硬化機構の検討　・・・・・・・・・・・・・・・・　66
３．５．１　窒化層マトリックスの回折線の半値幅と
表面硬さの関係　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　66
３．５．２　窒化硬化機構のモデル化　・・・・・・・・・・・　72
３．６　結　言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　76

第４章　合金元素複合添加による窒化硬化特性の改善　・・・・　79
４．１　緒　言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　79
４．２　使用材料および実験方法　・・・・・・・・・・・・・・　79
４．２．１　使用材料　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　79
４．２．２　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　80
４．３　窒化硬化特性に及ぼす第３元素の影響　・・・・・・・　81

４．３．１　窒化処理後の試験片表面硬さ　・・・・・・・・　81
４．３．２　プラズマイオン窒化後の表面硬さの推定　・・　82
４．３．３　窒化層形成に及ぼす第３元素の影響　・・・・　84
４．４　窒化硬化機構に及ぼす第３元素の影響　・・・・・・　87
４．４．１　透過型電子顕微鏡による窒化層微細構造
の観察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　87
４．４．２　Ｘ線回折法による硬化機構の考察　・・・・・　90
４．５　結　言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　94

第５章　実用ニッケル基合金に対するプラズマイオン窒化法
の適用　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　96
５．１　緒　言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　96
５．２　使用材料および実験方法　・・・・・・・・・・・・　96
５．２．１　使用材料　・・・・・・・・・・・・・・・・・　96
５．２．２　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・　97
５．３　実用ニッケル基合金の表面硬化状況　・・・・・・・　98
５．３．１　窒化処理後の試験片表面硬さ　・・・・・・・・　98
５．３．２　窒化処理後の表面硬さの予測　・・・・・・・・　99
５．３．３　断面組織観察　・・・・・・・・・・・・・・・　100
５．３．４　窒化層形成に及ぼす窒化温度および
窒化時間の影響　・・・・・・・・・・・・・・・　103
５．３．５　窒化処理による$\gamma'$相の変化　・・・・・・・・　105
５．３．６　試験片表面のＸ線回折結果　・・・・・・・・・　107
５．４　結　言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　110

第６章　ホローカソード放電を用いたプラズマイオン窒化法の

迅速化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 111
6．1 緒 言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 111
6．2 ホローカソード放電の特徴および実験方法 ・・・・ 111
6．2．1 使用材料 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 111
6．2．2 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 112
6．3 ホローカソード放電を用いたプラズマイオン窒化法の
最適処理条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 114
6．3．1 放電特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 115
6．3．2 窒化層形成に及ぼす試片間距離の影響 ・・・ 117
6．3．3 雰囲気ガス圧の影響 ・・・・・・・・・・・・ 119
6．3．4 窒化温度および窒化時間の影響 ・・・・・・ 122
6．3．5 各種合金に対するホローカソード法の適応 ・ 125
6．4 結 言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 126

第7章 ニッケル合金窒化層の耐摩耗性および耐食性の検討 ・ 128
7．1 緒 言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 128
7．2 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 128
7．2．1 使用材料 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 129
7．2．2 摩耗試験法 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 129
7．2．3 腐食試験法 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 130
7．3 摩耗試験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 130
7．3．1 摩耗速度と比摩耗量の関係 ・・・・・・・・・ 130
7．3．2 各合金の摩耗試験結果 ・・・・・・・・・・・ 131
7．4 腐食試験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 134
7．4．1 各ニッケル合金のアノード分極曲線 ・・・・ 134
7．4．2 腐食試験後の試験片表面および

断面組織観察結果 ・・・・・・・・・・・・・ 138
7．4．3 試作ニッケル合金の耐食性の評価 ・・・・・ 142
7．5 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 143

第8章 総 括 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 146

謝 辞 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 156
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 157
本研究に関係した発表論文 ・・・・・・・・・・・・・・ 160

# 第1章 緒　論

近年、材料の高機能化，高寿命化，高負荷化への要求が高まるにつれて、材料表面の改質技術の重要性が著しく増大してきた。たとえば、機器，構造物の耐食性を改善するための表面改質、摩耗，摩擦，潤滑等の材料表面のトライボロジー特性を改善するための表面改質等、さまざまな目的で表面改質技術が研究，応用されてきている。

このような表面改質技術のうち、材料そのものの基本的な性質は変えずに表面の硬さのみを増し、その材料の耐摩耗性を向上させる表面硬化処理法は，古くから研究がなされており現在の表面改質技術の中心をなし、鉄鋼材料を中心に広く利用されている。

一般に、金属材料の表面硬化処理法には、メッキや比較的新しい方法であるＣＶＤ法，ＰＶＤ法の様な、表面に硬質物質を被覆するコーティング法と、浸炭法や窒化法の様に金属表面から他の元素を拡散させ、材料表面そのものを硬化させる拡散浸透法に大別される[1~4]。このうちコーティング法は、拡散浸透法に比べ表面に被覆する物質を自由に選べるという利点があるものの、一般に耐剝離性や処理コスト等に欠点があるため、切削工具等の一部の用途に限られている[1,2]。このため、金属材料の表面硬化法には、拡散浸透法が工業的に広く普及している。このような拡散浸透法のうち、浸炭法は、高温で材料表面に炭素を拡散させ、その後の焼入れで硬い表面層を得るもので、鉄鋼材料に利用されているが、焼入れによる歪の大きいこと，焼戻し抵抗が小さいことが欠点となり、応用面で制約を受けている[4]。これに対して、窒化法は、比較的低温で処理が可能で、歪が小さく精密部品にも応用され、耐疲労性，耐食性も向上するなどの特長があり、広く利用されてきている[4,5]。

窒化法は、1923年にFry によって開発されたアンモニアガスによるガ

ス窒化法がその始まりであり、今日でも広く用いられている[6]。ガス窒化法は、アンモニアガスの分解によって生じた原子状窒素により、鋼の表面に硬い窒化物をつくる方法であり、窒化処理後の歪が小さいこと、浸炭法よりも高い硬さが得られるなどの利点がある。しかし、ガス窒化法は、雰囲気ガスと鋼表面との界面窒素濃度が低く、窒化処理に長時間を要し、さらに最表面に脆い$\zeta$-$Fe_2N$ 相が生成するため、窒化後研磨を必要とする欠点を有している。一方、塩浴を利用した塩浴窒化法も開発されており、窒化速度の迅速化に対しては有効な方法であるが、塩浴としてシアン塩やシアン酸塩を利用するため、公害対策に万全をきす必要がある等の欠点がある[7]。このようなガスおよび塩浴窒化法の欠点を解決するために、グロー放電を利用したプラズマイオン窒化法(Plasma Ion Nitriding Process,略してＰＩＮ法とする）が開発された。ＰＩＮ法は、低圧（数百Ｐａ）の雰囲気中でグロー放電を利用して窒素ガスをイオン化し、陰極の被処理物の表面に衝突させて窒化を行なう方法で、1944年にBennekらによってその可能性が示され[8]、窒化層の脆化防止および窒化時間の短縮が認められたが[9]、実用化は最近のことである。さらに、省エネルギ，無公害な表面硬化法として注目を集め、現在では最も広く用いられている窒化法である[10]。このため、鉄鋼材料に対するＰＩＮ法の適用例は数多く報告されており、炭素鋼や低合金鋼では、その表面硬さがHv400 ～900 ，高合金鋼では、Hv1000以上の硬さが得られ耐疲労性も向上することが知られている[11~15]。さらに、ＰＩＮ処理での窒化層の形成機構や、化合物層および拡散層の生成に関与する処理条件の影響，窒化層の硬さや厚さへの合金元素の影響等が明らかになっている[16~20]。また、その表面に強固な酸化皮膜を作るため、塩浴窒化やガス窒化法では処理が困難で、特別な前処理が必要なステンレス鋼に対しても、雰囲気を窒素と水素の混合ガスとすることで、特別な前処理を必要とせずに窒化処理が行なえる事も報告されている[10,21,22]。

さらに、鉄鋼材料以外の非鉄金属材料に対するＰＩＮ処理の適用もなされており、窒化物を作りやすいチタンとその合金，ジルコニウム，アルミニウム、ならびに窒化物生成元素であるVa，VIa 属元素ではHv1000以上の硬さの得られること、およびその最適窒化条件の報告がなされている[23~25]。しかしながら、窒化法は、その材料の窒化物を作ることで表面硬化させるため、窒化物を形成しない金属に対してはほとんど考慮されていなかった。このため、ニッケル（Ni）や銅(Cu)，銀(Ag)のような材料に対する報告はほとんど見当らない[26]。NiやCuおよびその合金には、拡散浸透法の一つの硼化処理によって表面硬化が可能で、Hv1000程度の硬化層が得られることが報告されているが[27]、硼化処理は固体法や塩浴法が主体であり、また処理温度も1000℃と高温のため製品の品質管理が困難で、工業化されるまでに至っていない。

ところで、NiやCu,Ag に対してその強度を向上させる手法として、内部酸化法が開発され、多くの適用例が報告されている[28~30]。この方法は、純金属のままでは有効な強化法の無いこれらの金属に対して、適当な合金元素を数％添加し、合金化した後に高温で酸化処理を行ない、その内部に合金元素の酸化物粒子を析出させ、いわゆる分散析出強化を行なわせる方法である。この方法によって強度があがるだけでなく、Agでは硬さの上昇も報告されており[31]、また、これら合金の強化に有効な合金元素やその酸化物の析出状態に関する報告もなされている[30,31]。しかし、一般に内部酸化法は1000℃程度の高温で行なわれるため、処理が難しい欠点をもっており、特別な用途にしか用いられていない。

このように、純金属のままではなく合金化し、さらに熱処理することで合金元素の化合物を析出させ、機械的性質を大きく変えることが可能となる。このため、純金属のままでは窒化硬化しない金属でも、適当な窒化物生成元素を添加し合金化して窒化処理することで、その表面で合金元素の窒化物を形成し表面硬化する可能性が考えられた。

以上のことを背景として、本研究では構造材としても用いられ、耐摩耗性の向上が望まれているNiの窒化硬化の可能性，硬化に有効な合金元素の種類およびその硬化機構について基礎的な検討を行ない難硬化材料の表面硬化法の実用化に対する指針を示すことを目的とした。まず、Niに各種窒化物生成元素を添加したNi２元および３元合金合金を試作し、これらの試作合金にＰＩＮ法によって窒化処理を行ない、窒化硬化に有効な合金元素および処理条件を明らかにした。さらに、その窒化層の微細構造を検討することで窒化硬化機構を考察した。また、代表的な実用Ni合金の表面硬化特性を検討し、ＰＩＮ処理の迅速化およびＰＩＮ処理後の耐摩耗性および耐食性について評価した。

本論文の構成および主な内容は次の通りである。また、Fig.1.1 に、本研究の内容を示すフローチャートを示す。

第１章は緒論であり、従来の研究過程および本研究の必要性ならびに目的を述べた。

第２章では、本研究で用いたＰＩＮ法の特徴を説明し、窒素と水素の混合ガスのガス組成，ガス圧力，窒化温度，窒化時間およびグロー放電形成のための放電電圧，放電電流等の窒化処理条件がＰＩＮ処理後のNi合金の表面硬さや窒化層形成に及ぼす影響を検討した。

第３章では、代表的な窒化物生成元素である周期率表のⅣa ，Va およびⅥa 属元素あるいはMn,Fe,AlおよびSiをそれぞれ単独に添加したNi２元合金を試作し、これらの合金にＰＩＮ処理を行なうことで、Niの窒化硬化に及ぼす合金元素の単独効果について検討し、窒化硬化に有効な合金元素およびその有効合金量を明らかにした。さらに、窒化処理後の試験片のＥＰＭＡ，ＥＤＸ分析，試験片表面のＸ線回折および窒化層のＴＥＭ観察を行ない、Ni２元合金の窒化硬化機構について考察を行なった。また、窒化層厚さに及ぼす窒化温度および窒化時間の影響について検討し、窒化層形成機構について考察した。

第４章では、ＰＩＮ処理後のNi２元合金の表面硬さおよび硬化層厚さの増加をはかるために、第３章のNi２元合金の表面硬化状況をもとにして、Ni２元合金にさらに第２の窒化物生成元素を添加したNi３元合金を試作した。そしてＰＩＮ処理を行なうことで表面硬さおよび硬化層厚さの増加に及ぼす第２添加元素の影響について検討した。

第５章では、現在実用されているNi基合金にＰＩＮ処理を行ない、その硬化特性について検討を行なった。さらに、ＰＩＮ処理後の表面硬さを求める推定式を導出し、表面硬さの推定が可能なことを示した。

第６章では、特別な装置を使用せずに比較的簡単に利用できるホローカソード放電をＰＩＮ処理に応用し、ＰＩＮ処理の迅速化の可能性を検討するとともに、ホローカソード放電に大きく影響する雰囲気ガス圧力がＰＩＮ処理の迅速化に与える影響を検討し、その迅速化機構について考察した。

第７章では、第３および４章で用いた試作Ni２および３元合金について、それぞれの合金で最も高い表面硬さを示した処理条件で窒化した試験片について、大越式迅速摩耗試験法による摩耗試験およびアノード分極曲線測定法による腐食試験を行ないＰＩＮ処理による耐摩耗性および耐食性の変化を評価した。

第８章は総括であり、本研究で得られた諸結果を総括した。

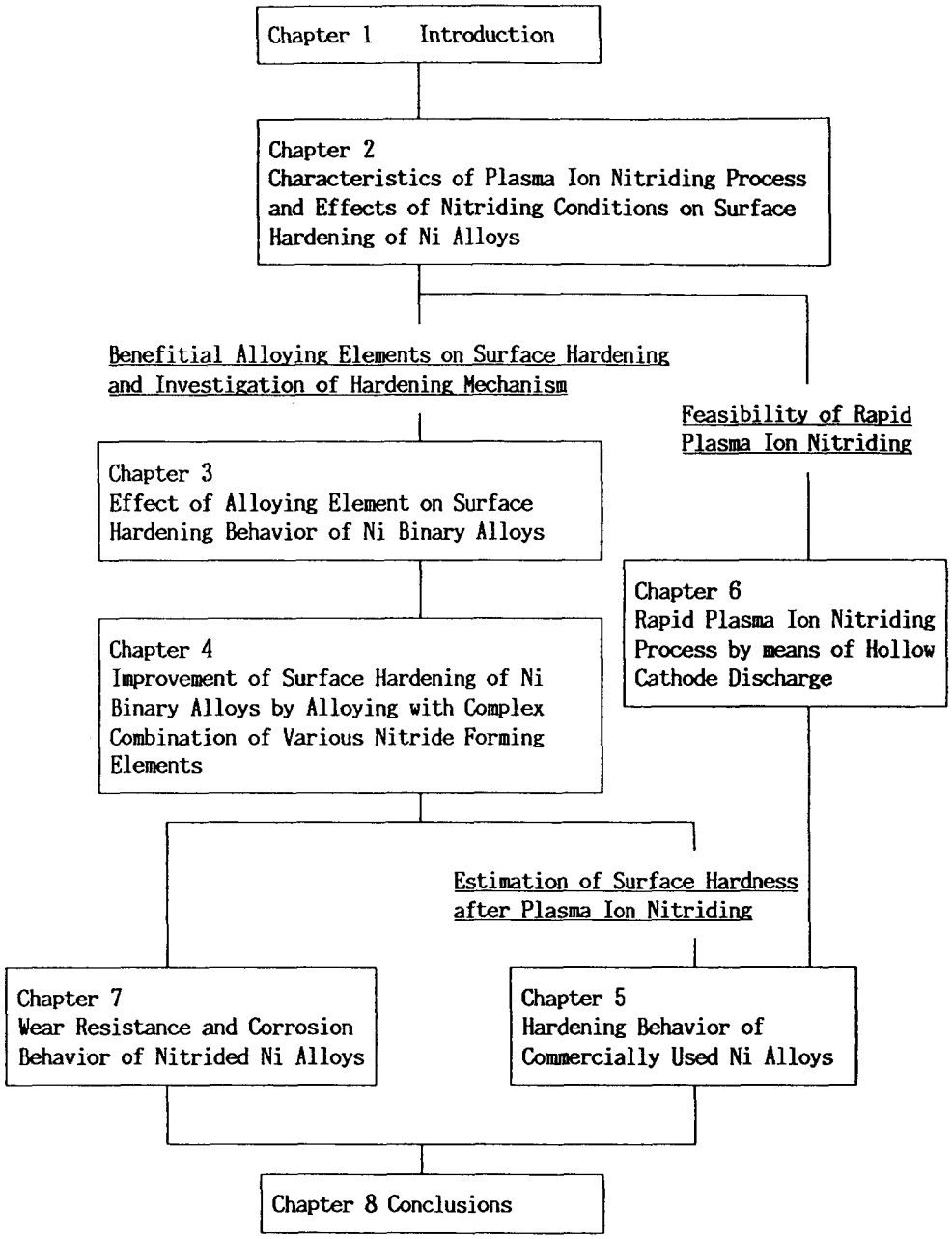



Fig.1.1 Flow Chart of investigation in this research

# 第２章 プラズマイオン窒化法の特徴および処理パラメータの影響

## ２．１ 緒 言

ＰＩＮ法は、窒素ガスを含む低圧の雰囲気中(130～1300Pa) で、被処理物を陰極として、陽極との間に直流電圧を印加してグロー放電を発生させ、グロー中で形成された窒素イオンを被処理物の表面に衝突させて窒化を行なう新しい表面硬化法である[10]。このＰＩＮ法は、従来のガス窒化法や塩浴法に比べ無公害処理であり、窒化速度の迅速化が可能である等の優れた特徴をもっている。また、雰囲気ガス中に水素を混合することで、雰囲気中の残留酸素や被処理物表面の酸化皮膜の還元除去を行なうと言われている[32]。さらに、鉄鋼材料のＰＩＮ処理では、雰囲気中の窒素ガスと水素ガスの混合比を変えることで、窒化層最表面の相組成を制御する事も行なわれている[33]。しかしながら、NiやNi合金のＰＩＮ処理後の表面硬さや窒化層の形成に及ぼす窒化処理条件の影響についての研究はなされていない。そこで本章では、３．３節で使用した試作Ni２元合金うち、顕著な表面硬化を示していたNi-30Cr について、窒素と水素の混合ガスのガス組成，ガス圧力，窒化温度，窒化時間およびグロー放電のための放電電圧，放電電流を変化させてＰＩＮ処理を行ない、表面硬さや窒化層形成に及ぼす窒化処理条件の影響を検討した。

## ２．２ プラズマイオン窒化法の特徴

ＰＩＮ法は、グロー放電を利用した新しい窒化法である。窒素ガスを

含む低圧雰囲気中で、被処理物を陰極とし、陽極との間にグロー放電を発生させる。グロー放電中でイオン化した窒素を被処理物の表面に衝突させ、被処理物の加熱と窒化を同時に行なう窒化法である。これまでの報告で、ＰＩＮ法による窒化層の形成機構には大別して二つの説明がなされている[10,23,34]。一つは、鉄鋼材料に対して古くから言われている窒化層形成機構である[10]。 Fig.2.1 に、鉄鋼材料に対して説明されているＰＩＮ法での窒化層形成機構を示す。グロー放電中で形成された窒素イオンは、放電中の陰極降下部で加速され、被処理物表面に衝突する。この時、被処理物表面原子の一部はスパッタされ、同時にその表面は加熱される。スパッタされた表面原子のうちFe原子はグロー放電中の活性な窒素と結合してFeN を形成し、被処理物表面に吸着，堆積し、表面にごく薄い化合物層を形成する。FeN は不安定な窒化物であるため容易により窒素濃度の低い安定な窒化物へ分解する。この時放出された

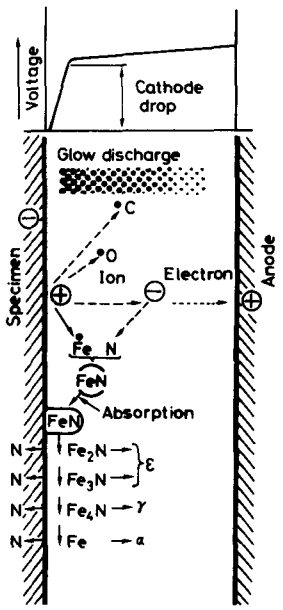



Fig.2.1 General explanation for mechanism of plasma ion nitriding process for ferrous materials

窒素が鉄中に拡散して窒化物層や窒素の拡散層を生じ窒化層が形成されていく。以上が鉄鋼材料でのプラズマイオン窒化機構とされている。

他の一つは、グロー放電中で形成された窒素イオンやアンモニウムイオンが被処理物の表面および表面近傍に直接侵入し、被処理物原子の窒化物層を形成し、その後この窒化物層を通しての内部への窒素の拡散によって窒化層が成長していく窒化層形成機構で、TiやZr等のＰＩＮ処理時の窒化層形成機構として提案されている[23,34]。

## ２．３　使用材料および実験方法

### ２．３．１　プラズマイオン窒化装置および処理方法

本研究で使用したＰＩＮ処理装置およびその概略図をFig.2.2 および2.3 に示す。また、実際の試験片の配置方法をFig.2.4 に示す。真空室となっている窒化処理炉の炉壁を陽極とし、陰極上に置いた試験片との間に直流電圧を印加して、陰極全体にグロー放電を発生させる。窒化処理炉はステンレス製とし、陰極には純Ni板を使用した。陰極上の試験片は、イオンの衝突によって加熱されるため、、電圧および電流をＳＣＲ制御して所定の温度を維持した。このため、温度の維持のために投入される電圧および電流は雰囲気のガス組成，ガス圧力および窒化温度により決定される。

窒化処理用の反応ガスとしては、いずれも公称純度99.9999%の高純度窒素および高純度水素ガスを用いた。窒化処理前に炉内を0.65Pa以下まで排気した後、混合タンク内で一定のガス比に混合した$N_2$ ＋$H_2$ ガスを窒化処理炉内に導入した。ガス圧は、炉内への導入量と排気量を調節することで所定の圧力に保った。また、真空度の測定は、ピラニー真空計を用いて行なった。

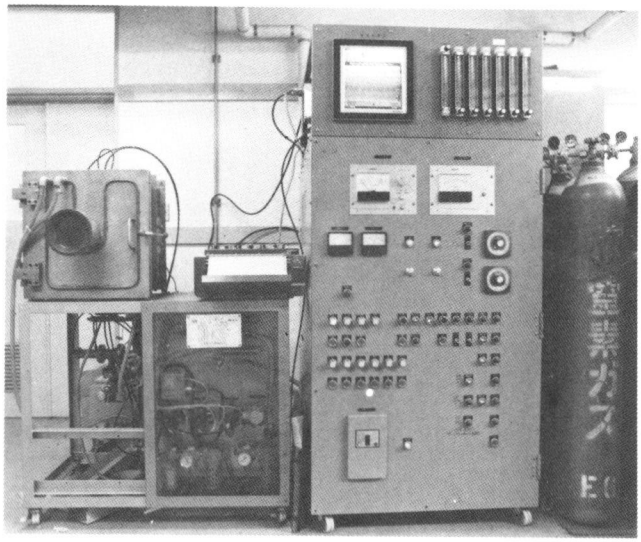


Fig.2.2 General view of plasma ion nitriding equipment used in this experiment

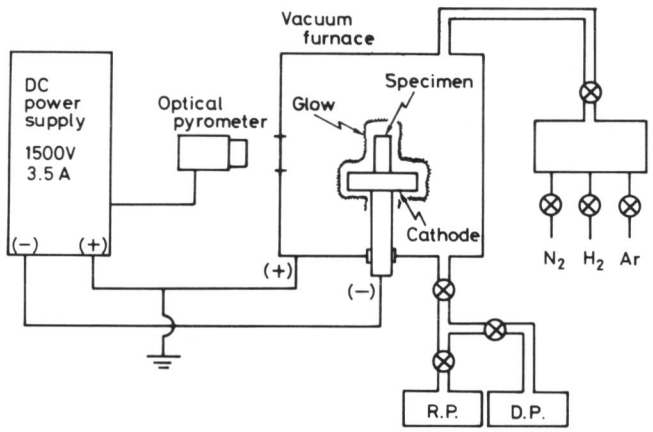



Fig.2.3 Schematic illustration of the experimental apparatus for plasma ion nitriding process

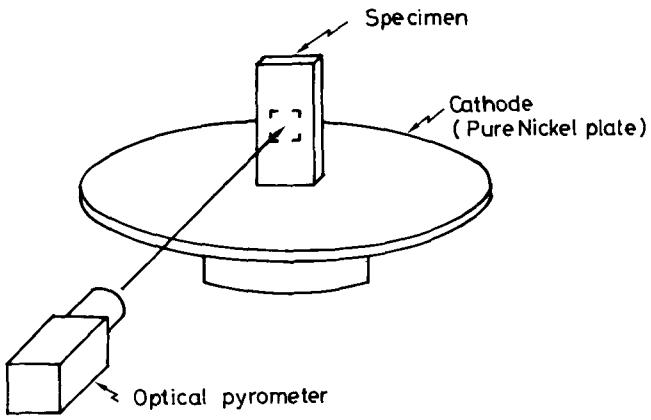



Fig.2.4 Arrangement of specimen in this plasma ion nitriding

ＰＩＮ法では、試験片へのイオンの衝突によって試験片自体を加熱するため、従来のガス窒化や塩浴法のように雰囲気の温度を試験片の温度とすることができず、試験片表面温度を処理温度として測定する必要がある。また、試験片表面温度の測定に熱電対を使用した場合、熱電対自体が放電を起こすため、電気的に絶縁状態でないと温度測定は不可能である。このため本研究では、非接触で試験片表面温度を測定することのできる二色放射温度計を用いて、観察窓（バイコールガラス，10mm厚）を通して試験片表面温度を測定することで処理温度を決定した。放射温度計に使用した検出素子はPbS,測定波長は1.80および2.30$\mu$m，また測定箇所は試験片中央部で、測定面積は5 ×5mm$^2$ とした。放射温度計の指示温度の更正には、Fe-N系状態図における共析反応（$\gamma = \alpha + Fe_4N$, 863K）を利用して行なった[35]。すなわち、炭素鋼を863K前後でＰＩＮ処理し、窒化層下部でのブラウナイト（$\alpha + Fe_4N$)の生成で処理温度を判定し放射温度計の更正を行なった。また、Fig.2.5 にグロー放電の発生を防ぐために、保護管で保護した熱電対を、ステンレス鋼の試験片の中央部に挿入して測定した、試験片表面より1mm 内部での温度と放射温

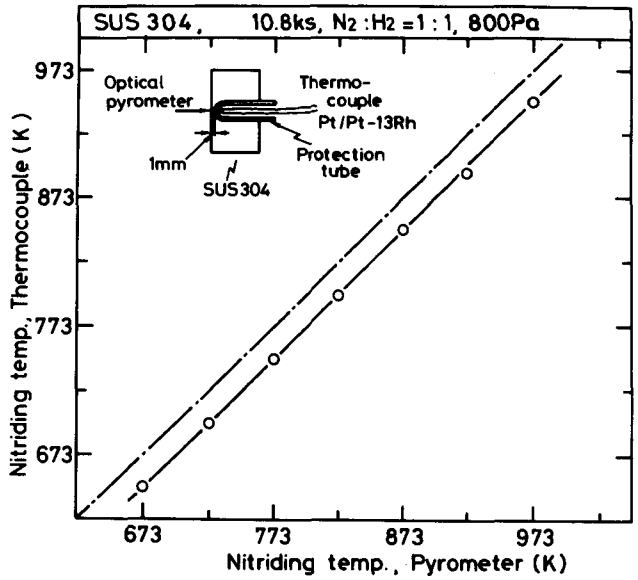



Fig.2.5 Comparison of measured temperature between Pt/Pt-13Rh thermocouple and optical pyrometer

度計で測定した試験片表面温度との関係を示す。図中の一点鎖線は、熱電対による測定温度と放射温度計の指示温度の一致している線である。この図からわかるように、各測定温度で、放射温度計で測定した試験片表面温度は、熱電対で測定した試験片内部温度よりも約25K 高くなる傾向を示した。しかし、図中に示すように、熱電対は直接試験片には接触しておらず、かつ低真空での断熱効果による温度差が約20～25K あったことから[36]、両者の値はむしろよく一致していると考えられた。

ＰＩＮ処理条件は、雰囲気ガス圧力を 270～2000Pa ,$N_2$ ＋$H_2$ 混合ガス中の$N_2$ ガス混合率を10～100%，窒化温度を673 ～1073K ，窒化時間を3.6 ～32.4ksに変化させた。また、試験片の加熱速度は約40K/min，冷却速度は、処理温度から673Kまで約70K/min であった。

## ２．３．２　使用材料

試験片は、試作Ni２元合金の中からNi-30Cr を用いた。これは、Ni

にCrを29.51wt%添加したNi２元合金で、高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で10kgの鋳塊を製作した後、1273K で熱間鍛造を行ない10mm厚の板材とし、1173K ×0.9ks の焼なまし処理を行ない、その後板厚3mmに切削加工した。焼なまし後の硬さは、約Hv200 であった。窒化用の試験片は、縦20mm×横10mm×厚さ3mm である。窒化処理に先だち試験片表面をエメリー紙の1200番まで研磨した後、アセトンで超音波洗浄を行なった。

### ２．３．３　表面硬さおよび窒化層厚さの測定法

ＰＩＮ処理を行なった試験片について、マイクロビッカース硬さ計による表面硬さ測定( 荷重:0.1N)，光学顕微鏡による断面組織観察を行なった。この時、試験片は10% しゅう酸水溶液で電解腐食を行なった。腐食条件は、3V，5 秒であった。また、測微計による窒化層厚さの測定を行なった。

なお、一つの試験片についても、表面硬さや窒化層厚さは測定位置の違いで変化しており、特に各試験片の角になっている部分やその近傍では、窒化層厚さが試験片の中央部に比べて若干厚くなる傾向が見られたこれは、試験片の角になっている部分では、形状効果のために電子の放出が起こりやすく、放電が集中しやすいためと考えられる。このため、表面硬さや窒化層厚さの測定は、窒化温度の測定部である試験片中央部で行なった。

さらに、窒化処理した試験片の様に、軟らかい母材の表面を硬化層が覆っている場合、表面硬さの測定には硬化層の厚さを考慮する必要がある。このような場合、窒化層の厚さは、測定圧子の十倍程度必要であるといわれている[37,38]。しかし、2.4 節で述べるように、本研究で認められた窒化層はその厚さが数～十数μm と薄く、このため、研究で使用した硬さ計の最低加重である0.1Nを用いても、窒化層が薄い場合は母材

の影響を受けると考えられる。このため本研究で測定した表面硬さは見かけの硬さと考えられる。

## ２．４　表面硬さおよび窒化層厚さに及ぼす窒化処理パラメータの影響

### ２．４．１　表面硬さに及ぼす窒化層厚さの影響

本研究では、ＰＩＮ処理後の窒化層の硬さとして、試験片表面硬さの測定を行ない、窒化層の硬さを評価した。軟らかい母材の上に硬化層を形成させる表面硬化法では、その表面硬さを測定した場合、表面硬さは硬化層の厚さによって母材硬さの影響を受ける場合がある。このため、まずＰＩＮ処理後の表面硬さに対する窒化層厚さの影響を検討した。窒化温度を823Kと一定とし、窒化時間を変化させることで窒化層厚さを変化させ、窒化層厚さに対する表面硬さおよび窒化層の断面硬さの変化を検討した。その結果を、Fig.2.6 に示す。この時、表面硬さ測定はビッカース硬さ計，断面硬さはヌープ硬さ計で行なった。また、合金の母材硬さはいずれもHv180 ～200 と一定であった。

窒化層の断面硬さはほぼ一定で、ヌープ硬さで約Hk900 となった。これに対して表面ビッカース硬さは窒化層厚さが4 μm 程度までは窒化層厚さとともに増加し、それ以上の窒化層厚さではHv780 とほぼ一定の値を示した。したがって、窒化層厚さが4 μm 以上では母材硬さは表面硬さに影響せず、表面硬さを用いて窒化層の硬さを評価できると考えられた。これに対して、例えば、窒化温度が低い，あるいは窒化時間が短いなどの窒化条件によって窒化層厚さが薄い場合は、表面硬さは母材硬さの影響を受けることがわかった。

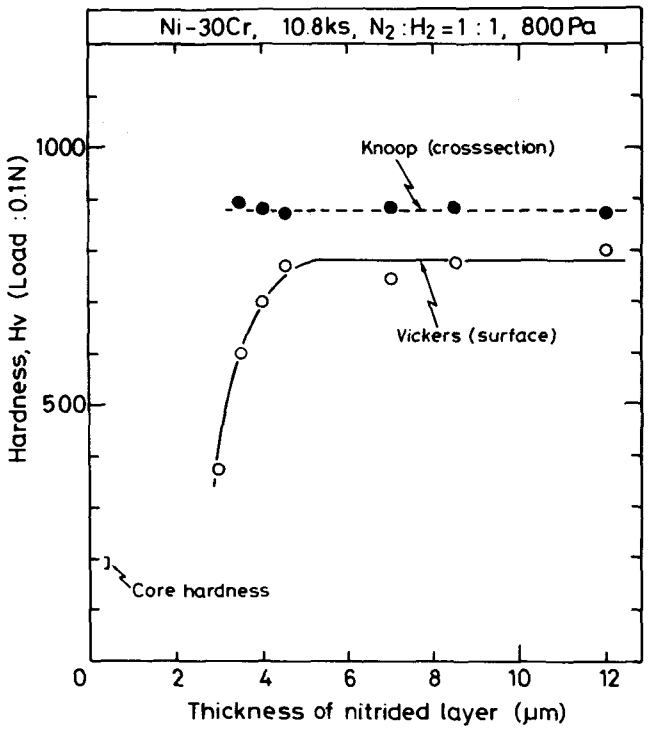



Fig.2.6 Relation between nitrided layer thickness and hardness of nitrided layer

## 2．4．2　窒化温度の影響

窒化処理後の表面硬さおよび窒化層厚さに対する窒化温度の影響を検討するために、窒化温度を673 ～1073K まで変化させて窒化処理を行ない、窒化温度と表面および断面硬さの関係を求めた。その結果を、Fig. 2.7 に示す。なおこのとき、窒化時間は10.8ks，窒素と水素の混合比を１：１，ガス圧を800Pa と一定にした。また、表面硬さはビッカース硬さ計，断面硬さはヌープ硬さ計を用い、測定荷重0.1Nで測定した。表面硬さは、低温側の673Kから850K程度までは窒化温度とともに増加し、最高硬さHv760 程度となった。しかし、それ以上の窒化温度では表面硬さは低下し、特にNi-30Cr では硬さの低下が大きく、1073K ではほとんど硬化しなかった。このように表面硬さが窒化温度依存性を示した理由は

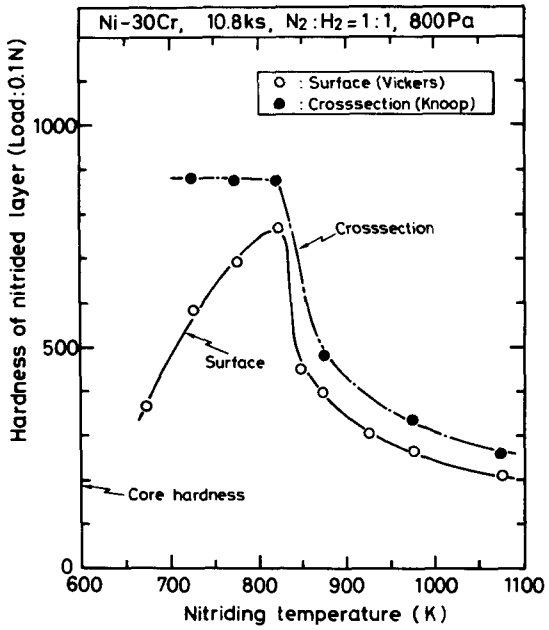



Fig.2.7 Effect of nitriding temperature on hardness of nitrided layer

次のように説明される。すなわち、低温度側で表面硬さが低い原因は、これらの温度で形成される窒化層の厚さが薄いため、表面硬さが窒化層直下のやわらかい母材の影響を受けたためである。実際にこれらの温度での窒化層断面硬さは低下しておらず高い値を示していたことからも確かめられた。これに対して、高温側では、表面および断面硬さはいずれも低下しており、表面硬さの低下は窒化層厚さの影響ではなく、窒化層そのものの硬さが低下したためである。このように高い窒化温度で硬さの低下する現象は、低合金鋼やステンレス鋼でも認められており[33]、第３章で述べるように窒化層中に析出している窒化物の粗大化によって格子歪が減少したためである。。

このように、Ni合金の表面硬さには見掛け上最も高い値を示す窒化温度範囲が存在しており、本研究で用いたNi合金ではいずれも823 ～973Kで最高硬さが得られた。

次に、窒化温度の変化に対する窒化層厚さの変化をFig.2.8 に示す。Ni-30Cr では窒化温度の上昇とともに窒化層厚さも急速に厚くなる傾向を示し、673K処理の1.5 μm から 1073K の10μm となった。

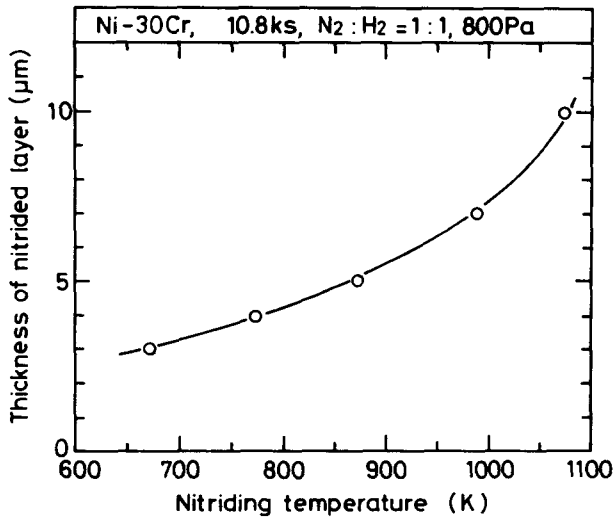



Fig.2.8 Effect of nitriding temperature on nitrided layer thickness

## 2．4．3 窒化時間の影響

窒化処理後の表面硬さおよび窒化層厚さに対する窒化時間の影響を検討するために、窒化時間を3.6 ～32.6ksと変化させて窒化処理を行なった。この時窒化温度は823K，窒素と水素の混合比は１：１，雰囲気ガス圧800Pa と一定とした。Fig.2.9 に窒化時間に対する表面硬さの変化を示す。Ni-30Cr では、窒化時間が3.6 から10.8ksでは表面硬さは増加する傾向にあったが、これは、3.6ks 処理では形成される窒化層が薄く、表面硬さが母材硬さの影響を受けたためである。窒化時間が長い場合では表面硬さはほとんど変化しておらずほぼ一定の値を示し、窒化時間はほとんど表面硬さに影響していないことがわかった。

次に、窒化時間に対する窒化層厚さの変化をFig.2.10に示す。窒化層

厚さは3.6ks までは急速に厚くなるが、その後は緩やかに増加する傾向にあった。これらの窒化時間と窒化層厚さの関係を両対数グラフに表すとFig.2.11の様になり、Ni-30Cr では両者の関係は勾配が約1/2 となることがわかる。このため30Crでは窒化時間が3.6ks 以上では、窒化層の形成は放物線則に従う拡散支配となることがわかった。また、窒化時間が3.6ks 以下の短時間側では、急速な窒化層の成長が認められたが、これは窒化の初期には、雰囲気中の窒素と試験片表面原子との直接反応によって窒化層が形成される表面反応支配となるためと考えられる[39]。

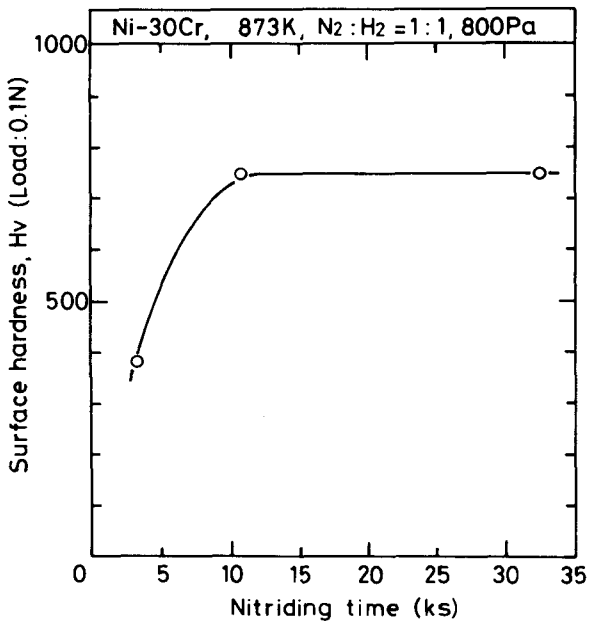



Fig.2.9 Relation between nitriding time and surface hardness

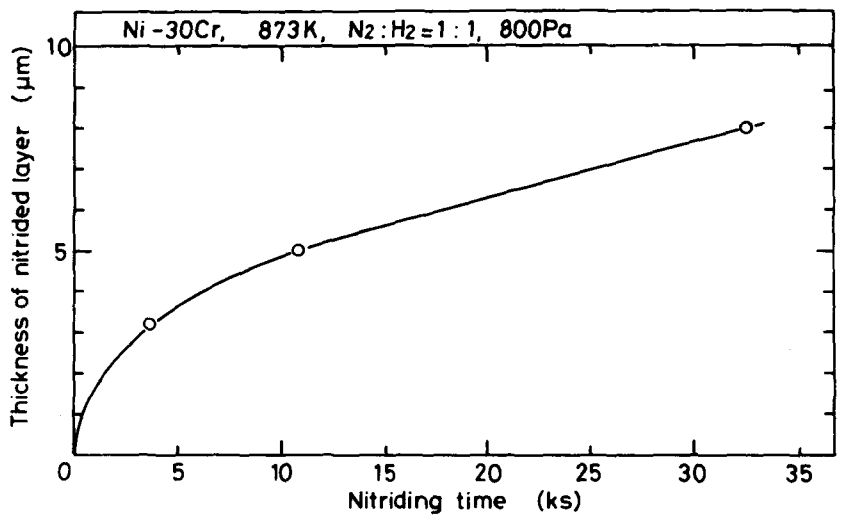



Fig.2.10 Relation between thickness of nitrided layer and nitriding time

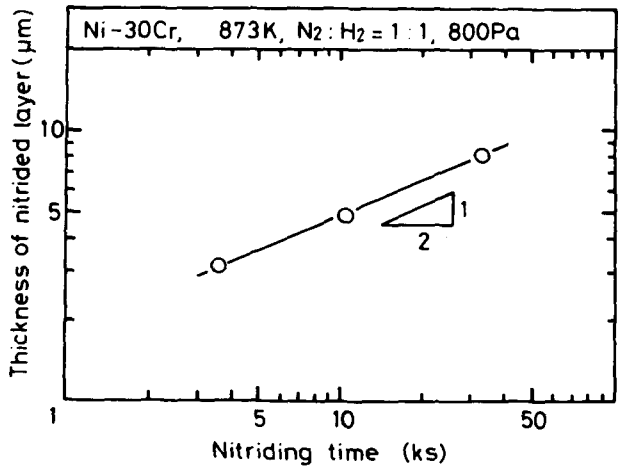



Fig.2.11 Effect of nitriding time on nitrided layer thickness

## ２．４．４　窒素と水素の混合比の影響

窒化処理条件として、雰囲気ガス圧を800Pa 、窒化温度を823Kと一定とし、雰囲気ガス中にしめる窒素の混合比を10～100%まで変化させて窒化処理を行ない、窒化処理後の表面硬さおよび窒化層厚さの変化を検討した。　その結果を、Fig.2.12(a),(b) に示す。　Ni-30Cr では、表面硬さは混合比が50% 程度まで、窒素の混合比と共に増加し、それ以上の混合比ではほとんど変化せずほぼ一定のHv750 程度となった。しかし、混合比が100%，すなわち純窒素のとき表面硬さは著しく低下しており、ほとんど硬化していなかった。また、窒化層厚さは、混合比が90% までほぼ直線的に増加し、2.5 から5 μm となるが、100%では、窒化層が形成されていなかった。

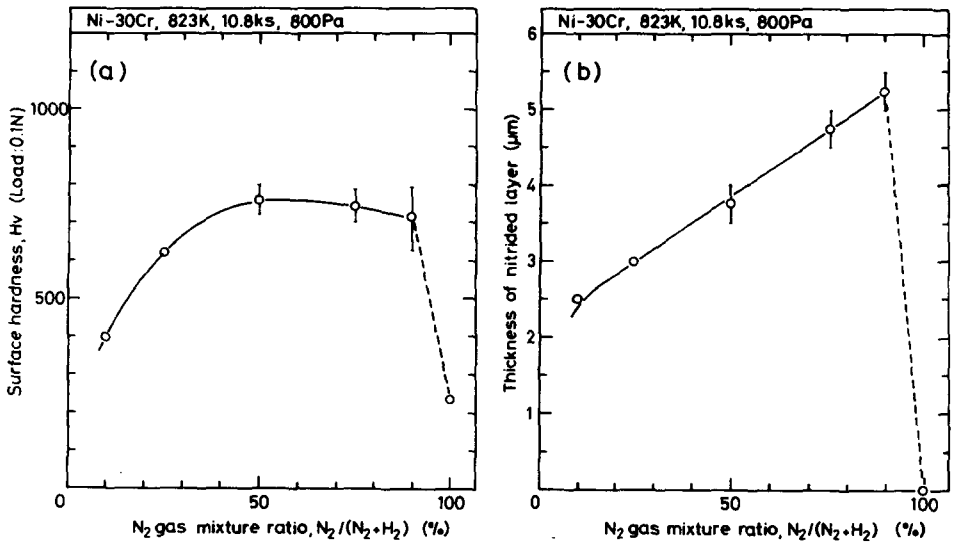



Fig.2.12 Effect of nitriding gas composition on surface hardness and nitriding layer thickness

一般に、ＰＩＮ処理では雰囲気中に水素を混合することで、残留酸素や試験片表面の酸化物の還元，除去を行なうといわれている[10]。このため、純窒素で窒化処理を行なった場合、このような酸化物の還元除去が行なわれず、試験片表面の酸化物のために試験片中への窒素の拡散が

妨げられ、窒化層が形成しなかったと考えられる。

### ２．４．５　窒素と水素の混合ガスのガス圧の影響

窒化処理後の表面硬さおよび窒化層厚さに及ぼす雰囲気ガス圧力の影響を検討するために、窒素と水素の混合比を１：１と一定として雰囲気圧力を変化させて窒化処理を行なった。この時、雰囲気圧力を一般に行なわれるＰＩＮ処理の下限である270Pa ，一般的な処理条件の800Pa および上限の1330Paと変化させて窒化処理を行なった。なお窒化温度は、823Kとした。その結果をFig.2.13(a),(b) に示す。

本研究の範囲では、雰囲気圧力270Pa を除き、各合金で表面硬さおよび窒化層厚さに及ぼす雰囲気圧力の影響は小さく、表面硬さはほとんど変化しておらず、窒化層厚さも圧力の増加に伴って若干増加する程度であった。また、270Pa 処理では表面硬さがHv500 程度に低下したが、これは、表面硬さを測定した場合、形成された窒化層が薄いために窒化層厚さの影響を受けたためと考えられる。

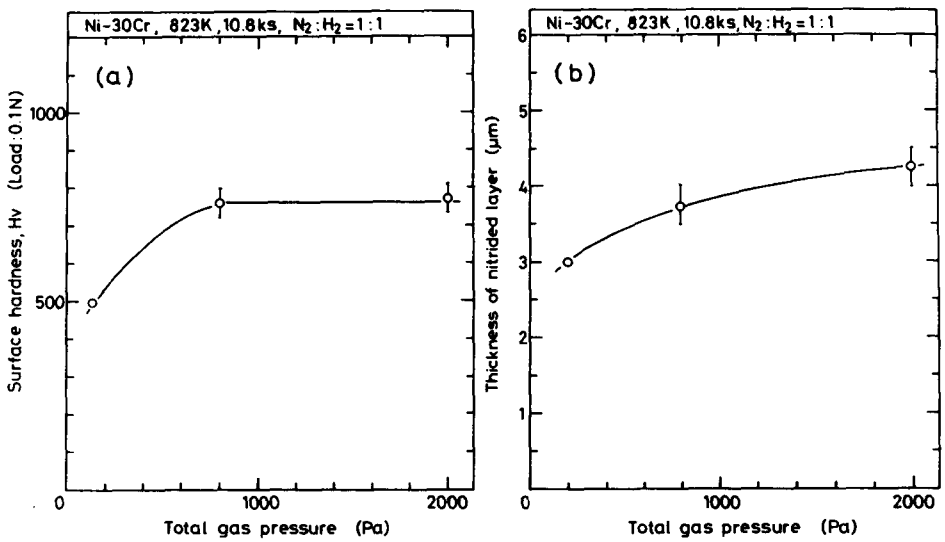



Fig.2.13 Effect of nitriding gas pressure on surface hardness and nitrided layer thickness

## ２．４．６　放電電圧および放電電流の影響

一般に、ＰＩＮ処理では外部加熱熱源を使用せず、グロー放電中のイオンの衝突のみで所定の窒化温度を得ているため、窒化温度を変化させずに放電電圧および放電電流を変化させることは困難である。窒化温度を変化させずに放電電流および電圧を変化させる方法として、窒化処理炉内にヒータを設ける、あるいは陰極の大きさを変化させるなどがあるが、本研究では、後者の陰極の大きさを変化させることで、一定の窒化温度を保ったまま放電電圧および電流を変化させ、表面硬さおよび窒化層厚さへの電流および電圧の影響を検討した。その結果を、Fig.2.14および2.15に示す。この時、窒化温度は823Kとし、窒化時間は10.8ks，窒素と水素の混合比１：１，雰囲気圧力800Pa とした。放電電圧および電流密度は 270～420V，14.2～ 19.5A/m² と変化させた。

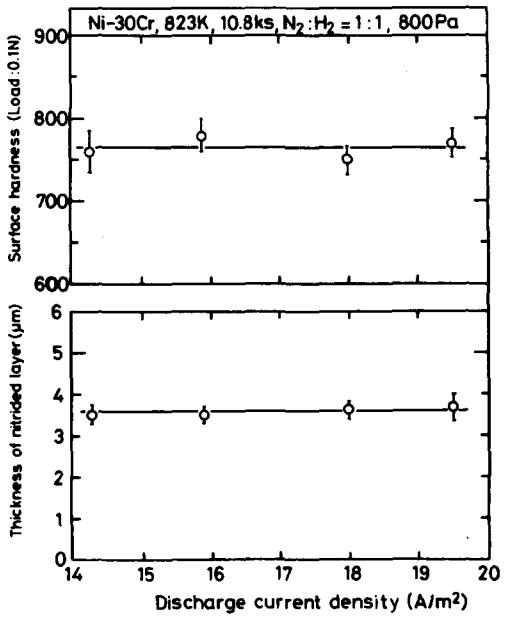



Fig.2.14 Effect of discharge current density on surface hardness and nitrided layer thickness

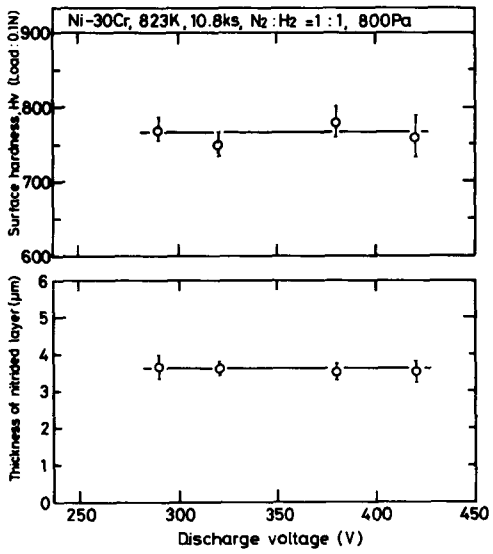



Fig.2.15 Effect of discharge voltage on surface hardness and nitrided layer thickness

この図からわかるように、放電電圧および電流が変化しても、表面硬さおよび窒化層厚さはほとんど変化しておらず、本研究の範囲では放電電圧および電流は表面硬さおよび窒化層厚さにはほとんど影響しないことがわかった。

## 2．5 結　言

ＰＩＮ処理によるNi合金の表面硬化に及ぼす窒化処理条件の影響について検討するために、試作Ni２元合金のNi-30Cr を用いて窒化温度，窒化時間，雰囲気のガス組成および圧力，投入電力を変化させてＰＩＮ処理を行ない、窒化処理後の表面硬さおよび窒化層厚さに及ぼすこれら処理条件の影響を検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

（１）　ＰＩＮ処理後の試験片表面硬さは、その窒化層厚さが４μm 以下の場合、窒化層直下の母材硬さの影響を受けることがわかった。この

ため、窒化条件によって窒化層厚さが薄い場合には、表面硬さは窒化層硬さよりも低く測定されることがわかった。

（２）　処理温度を673 ～1073K と変化させて、ＰＩＮ処理に及ぼす窒化温度の影響を検討した。窒化温度が673Kから850K程度の範囲では、表面硬さは窒化温度とともに上昇するが、それ以上の窒化温度では逆に低下する傾向を示し、表面硬さは850K前後で最高硬さを示した。これは、850Kより低温側では窒化層厚さの影響を受けたために、また高温側では窒化層そのものの硬さが低下したためである。窒化層厚さに対しては、窒化温度とともに窒化厚さも増加した。

（３）　ＰＩＮ処理に及ぼす窒化時間の影響を検討するために窒化時間を3.6 ～32.4ksと変化させて窒化処理を行なった。その結果、窒化時間は窒化層の硬さにはほとんど影響しないことがわかった。また、窒化層厚さは窒化時間とともに増加し、Ni-30Cr では3.6ks 以上で窒化層の成長が放物線則となった。

（４）　雰囲気ガス組成、とくに雰囲気中の窒素混合比はＰＩＮ処理後の窒化層厚さに影響し、窒素分圧の増加と共に窒化層厚さは増加する傾向を示した。しかし、純窒素で窒化処理した場合、Ni-30Cr では窒化層が形成されず、これは雰囲気中の残留酸素の影響を受けたためと考えられた。また、窒素混合比が50% 程度までは表面硬さは増加する傾向を示したが、形成される窒化層が薄いために母材硬さの影響を受けたためである。窒素混合比が50% 以上では、表面硬さはほとんど変化せず、窒素混合比は窒化層の硬さには影響していなかった。

（５）　雰囲気ガス圧を270 から1330Paまで変化させてＰＩＮ処理を行なったが、この圧力の範囲では表面硬さおよび窒化層厚さはほとんど変化しておらず、雰囲気圧力はＰＩＮ処理にほとんど影響しなかった。

（６）　ＰＩＮ処理炉の陰極基板の大きさを変化させ、グロー放電の維持に必要な放電電流および放電電圧を、それぞれ280 ～470Vおよび14～

24A/m² と変化させてＰＩＮ処理に及ぼす両者の影響を検討した。その結果、本研究の範囲内では放電電圧および電流はＰＩＮ処理にはほとんど影響しないことがわかった。

# 第３章 ニッケルの表面硬化特性に及ぼす合金添加元素の影響

## ３．１ 緒 言

窒素をわずかしか固溶することができず、また、安定な窒化物も形成しないニッケル(Ni)は、純金属のままではＰＩＮ処理を行なっても表面硬化しない。これに対して、周期率表のⅣa , Va およびⅥa 属元素やMn,Fe,AlおよびSi等は、窒化物生成元素として知られており、ＰＩＮで硬化させることが可能である[23~25]。これらの元素を合金中に含んでいるNi基耐熱合金のInconel 625 では、ＰＩＮ処理で窒化硬化が可能であり、Hv700 程度の高い硬さをもつ硬化層が得られている[26] 。このことから、これらの元素をNiに添加し、合金化することで窒化硬化が可能であると考えられた。しかし、実用されているNi合金には数種類の合金元素が添加されているため、個々の合金元素の窒化硬化に対する寄与については明らかになっていない。このため本章では、Niに対して各種窒化物生成元素を単独に添加したNi２元合金を試作し、これにＰＩＮ処理を行なうことで、Niの窒化硬化に及ぼす合金元素の単独効果について検討し、窒化硬化に有効な合金元素およびその有効合金量を明らかにした。また、窒化処理後の試験片のＥＰＭＡ，ＥＤＸ分析，試験片表面のＸ線回折および窒化層のＴＥＭ観察を行なうことで、Ni合金の窒化硬化機構について考察を行なった。さらに、窒化層厚さに及ぼす窒化温度および窒化時間の影響について検討し、窒化層形成機構について考察した。

## ３．２ 使用材料および実験方法

### ３．２．１ 使用材料

Niに合金元素をそれぞれ単独に固溶限まで添加したNi2 元合金を試作した。合金元素として、窒化物生成元素のなかからNiへの固溶量を考慮して次の13元素を選んだ。

IVa 族(Ti,Zr,Hf), Va 族(V,Nb,Ta),VIa 族(Cr,Mo,),

VIIa 族(Mn), VIII族(Fe), IIIb 族(Al), IVb 族(Si)

これらの元素をを合金元素として、その合金量を1wt%程度から最大固溶限程度まで変化させたNi２元合金を試作した。これら試作Ni２元合金の化学組成，焼なまし後の母材硬さおよび合金元素の固溶限をTable 3.1 に示す。

Table 3.1 Chemical composition of tentative nickel binary alloys

| Alloying element | Alloy | Content of alloying element(wt%) | Hardness (Hv) | Solid solubility in Ni(wt%)(temp.) |
|---|---|---|---|---|
| Ti | 1Ti | 1.10 | 130 | 7 (873K) |
| | 1.5Ti | 1.56 | 130 | |
| | 4Ti | 3.69 | 150 | |
| | 7Ti | 7.19 | 180 | |
| Zr | 0.3Zr | 0.23 | 120 | 0.5 (293K) |
| Hf | 1Hf | 0.76 | 125 | <0.5 |
| V | 1V | 1.01 | 130 | 15 (873K) |
| | 5V | 5.01 | 150 | |
| | 10V | 9.87 | 180 | |
| | 15V | 14.87 | 260 | |
| Nb | 1Nb | 1.25 | 140 | 9 (1073K) |
| | 4Nb | 3.89 | 170 | |
| | 10Nb | 9.97 | 200 | |
| Ta | 1Ta | 0.98 | 130 | 4 (873K) |
| | 3Ta | 2.86 | 140 | |
| | 5Ta | 4.97 | 160 | |
| Cr | 5Cr | 5.29 | 130 | 32 (823K) |
| | 10Cr | 10.60 | 140 | |
| | 15Cr | 15.10 | 140 | |
| | 20Cr | 20.54 | 150 | |
| | 30Cr | 29.15 | 160 | |
| Mo | 5Mo | 4.86 | 150 | 22 (873K) |
| | 10Mo | 9.89 | 170 | |
| | 20Mo | 17.70 | 190 | |
| Mn | 10Mn | 10.07 | 140 | 38 (873K) |
| | 30Mn | 29.70 | 170 | |
| Fe | 10Fe | 10.41 | 130 | 74 (873K) |
| | 20Fe | 20.82 | 140 | |
| | 30Fe | 33.12 | 160 | |
| Al | 6Al | 5.68 | 170 | 7 (1073K) |
| Si | 5Si | 4.86 | 150 | 5 (873K) |

各合金は高周波溶解（アルゴン雰囲気）によって鋳造したあと熱間鍛造(1273K) を行ない、その後1173×0.9ks の焼なましを行なった。また試験片寸法は縦20×横10×厚さ3mm とし、窒化処理前に表面をエメリー紙の1200番まで研磨した後アセトンで超音波洗浄を行なった。

### ３．２．２　実験方法

窒化処理には２．３節で述べたＰＩＮ処理装置を用いた。窒化処理条件は、反応ガスを窒素と水素の混合ガスとし、ガス比$N_2$ ：$H_2$ ＝１：１（体積比），ガス圧800Pa と一定とした。窒化温度を673 ～1073K ，窒化時間を0.9 ～32.4ksと変化させた。各試験片はＰＩＮ処理後、表面硬さ測定，断面組織観察，ＥＤＸおよびＥＰＭＡ分析，試験片表面のＸ線回折および窒化層のＴＥＭ観察を行ない、Ni合金の窒化硬化機構について検討した。なお、Ｘ線回折にはディフラクトメータを用い、管電圧40kV，管電流20mA，湾曲単結晶モノクロメータ（グラファイト）で単色化したCuKα線を使用した。さらに、窒化処理後の試験片表面の位置の変化を検討するために、Ni合金中に表面のマーカとして純Niの箔を埋め込んだ試験片を作成し、これにＰＩＮ処理を行ない、断面組織観察を行なった。

また、ＴＥＭ観察用試験片は、予め試験片表面を電解研磨によって鏡面とした後ＰＩＮ処理を行ない、その後試験片を片面から機械研磨して100 μm の薄板とした後、ジェット研磨法で薄膜を作成した。この時、試験片の両側から電解研磨していく従来までのジェット研磨法では試験片表面の窒化層を観察することは困難であった。このためFig.3.1 に示すように窒化処理後の試験片表面にスチロール系の樹脂を塗布し、表面側からの電解研磨を行なわず裏面からの電解研磨のみでＴＥＭ観察用の薄膜を制作した。電解液には、23% 過塩素酸＋77% 酢酸溶液を用い、液温15℃，電圧15～20V で行なった。また、ＴＥＭ観察の結果、試験片表

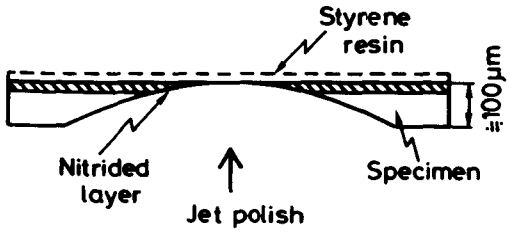



Fig.3.1 Schematic illustration of specimen for TEM observation

面には極薄い酸化膜の形成が認められたことから、窒化層のＴＥＭ観察には、ＰＩＮ処理後の試験片からその表面を電解研磨で約1 μm 取り除いた後の試験片を用い箔膜を作成した。

## ３．３　窒化硬化特性に及ぼす合金元素の影響

### ３．３．１　表面硬さに及ぼす合金元素の影響

表面硬さに影響する合金元素の影響を検討するために、各Ni２元合金に対し窒化温度を673 ～1073K と変化させてＰＩＮ処理を行ない、表面硬さの変化を検討した。その結果をFig.3.2 ～3.6 に示す。図中のCore（母材）硬さは窒化処理後の母材硬さを示すが、いずれの合金も、今回行なった窒化温度および時間の範囲内では、窒化処理の前後で母材硬さに変化はほとんど認められなかった。

各合金の表面硬さはＰＩＮ処理によって増加していたが、その表面硬さは合金元素の種類および窒化温度で大きく異なった。合金元素がⅣa族元素(Fig.3.2) では、Tiを4wt%以上添加した場合に高い表面硬さが得られた。また表面硬さは窒化温度によっても変化しており、873Kでそれぞれ最高表面硬さを示し、4Ti および7Ti でそれぞれHv500 および800となり、これより低温側では表面硬さは温度と共に上昇し、また逆に高温側では低下する傾向にあった。これに対して、合金量が少ない1.5TiやZrおよびHfの添加では表面硬さはHv250 ～300 と低い値を示した。

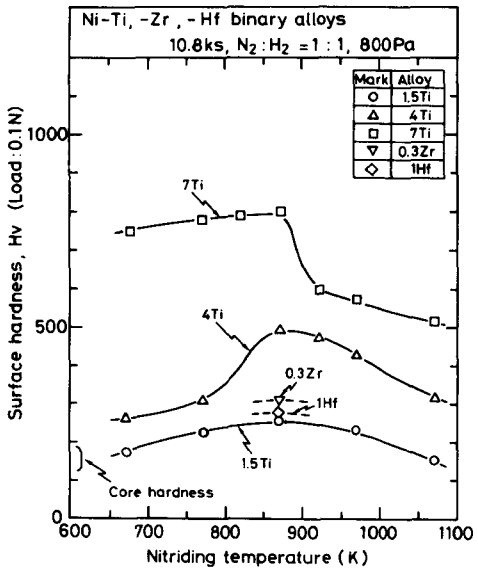



Fig.3.2 Relation between surface hardness and nitriding temperature for Ni-Ti,-Zr and -Hf binary alloys

次に合金元素がＶａ族元素(Fig.3.3) では、V を10wt% 以上およびNbを10wt% 添加した場合に窒化温度が873Kで最高表面硬さが得られ、10Vおよび15V でHv500 および700, 10Nb でHv500 と高い値を示した。またこれらの合金も、Ti添加合金と同様に表面硬さの窒化温度依存性を示した。しかし、それぞれの合金元素の合金量が4 ～5wt%およびTaの添加では表面硬さはHv300 ～350 と低く、1wt%ではほとんど硬化していなかった。

合金元素がⅥａ族元素(Fig.3.4) では、Crを20Wt% 以上添加した場合高い表面硬さが得られ、またこの場合も表面硬さの窒化温度依存性も認められた。最高表面硬さは20Crでは窒化温度873Kの時にHv600 , 30Crでは823KでHv800 となっており、合金元素の増加と共に上昇していた。また30Crでは窒化温度に対する表面硬さの変化が大きく、低温側では673KのHv350 から823KのHv800 まで上昇するが、高温側では873KでHv400 と急激に減少し、1073K でHv200 と最も低い値となった。次に、合金量が

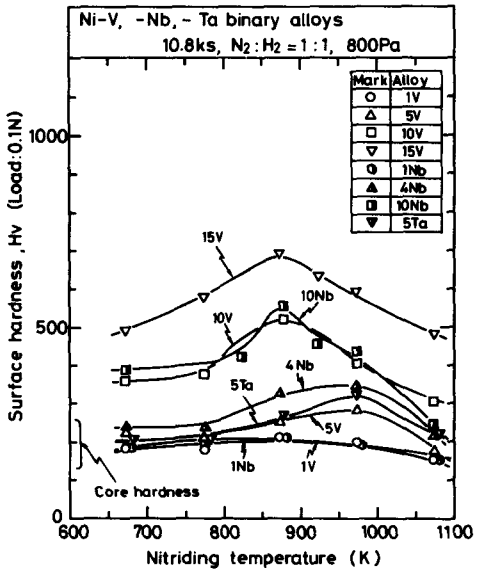



Fig.3.3 Relation between surface hardness and nitriding temperature for Ni-V,-Nb and -Ta binary alloys

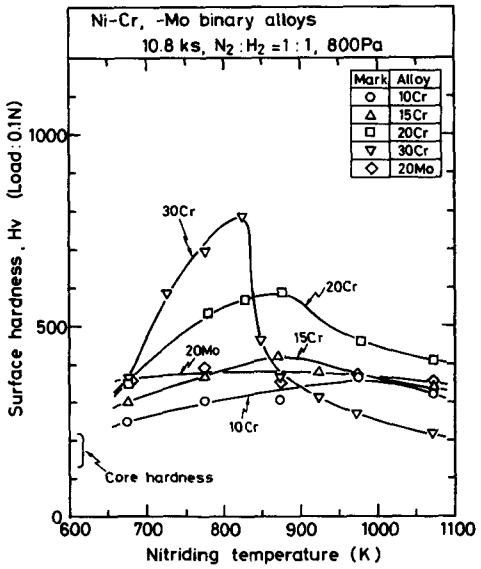



Fig.3.4 Relation between surface hardness and nitriding temperature for Ni-Cr and -Mo binary alloys

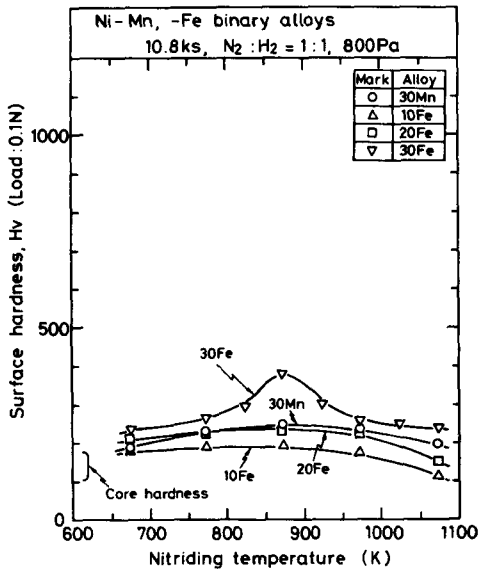



Fig.3.5 Relation between surface hardness and nitriding temperature for Ni-Mn and -Fe binary alloys

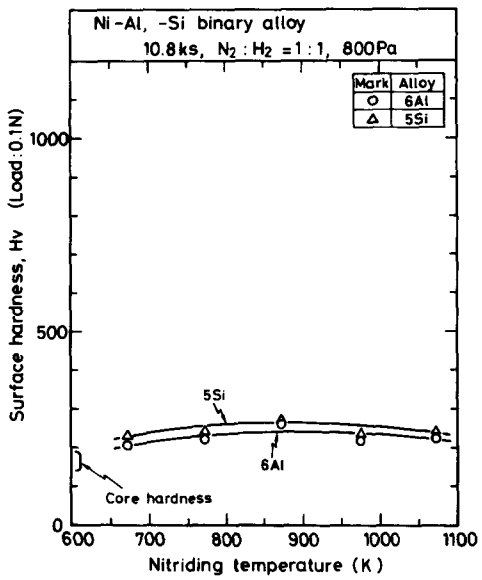



Fig.3.6 Relation between surface hardness and nitriding temperature for Ni-Al and -Si binary alloys

10および15wt% では、最高表面硬さはHv350 ～400 と低い値を示した。また、合金元素がMoでは最高表面硬さはHv380 程度と低い値を示した。また、窒化温度に対する表面硬さの変化が小さく、低温側の673Kや高温側の1073K でもHv350 程度表面硬さを示した。

さらに、Mn,Fe,AlおよびSiを添加した場合(Fig.3.5および3.6)では、Feを30wt% 添加した場合、窒化温度が873Kで最高表面硬さHv360 程度であり、合金量が少ない場合およびその他の合金ではHv200 ～250 とわずかしか硬化していなかった。

このように、Ni２元合金の表面硬さは合金元素の種類，合金量および窒化温度によって異なっており、最高表面硬さを示した窒化温度は10および30Cr以外の合金では873Kで、また10および30Crではそれぞれ973 および823Kとなった。

次に、これら最高硬さが得られた窒化温度での各合金元素の表面硬さに及ぼす合金量の影響を検討した。Fig.3.7 に、各Ni２元合金の最高表面硬さと合金量の関係を示す。図中に示したNiの硬さはＰＩＮ処理後の純Niの表面硬さである(Hv130) 。各合金の表面硬さは合金量の増加とともにほぼ直線的に増加したが、合金量に対する表面硬さの増加率には合金元素によって大きな差がみられた。最高硬さはそれぞれの合金系で合金量の最も多い場合に認められ、TiおよびCrの添加でHv800 , V 添加で約Hv700 およびNb添加でHv550 と高い値を示した。しかし、Mo,Fe およびMnのでは、それぞれの固溶限程度まで添加しても表面硬さはHv300 ～400 にとどまり、また、Zr,Hf,Ta,Si およびAlの添加ではHv200 ～300 とわずかな硬化しか認められなかった。次に、窒化硬化に対する合金元素の寄与を、図中の各直線の傾きから合金量に対する表面硬さの増加率( ΔHv/wt%, なお、ΔHv= 表面硬さ－母材硬さ）として求めると、各合金についてそれぞれ次のようになる。すなわち、

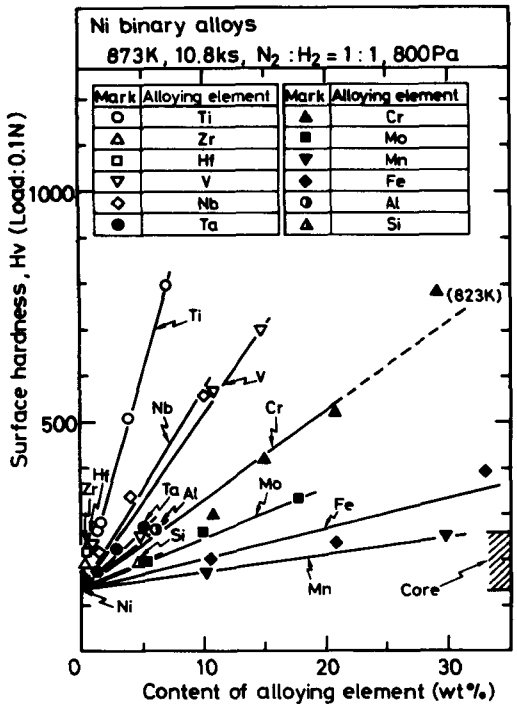



Fig.3.7 Effect of content of alloying elements on surface hardness of Ni binary alloys after PIN treatment

Zr:260, Hf:105, Ti:100, Nb:50, V:40, Ta:30, Al:25, Cr:20, Si:15, Mo:10, Fe:7 Mn:4

以上の結果より、Niの表面硬化に特に有効な合金元素は、表面硬さの増加率が高くかつNiへの固溶限の大きいTi,V,Nb およびCrであることがわかる。これに対して、増加率は高いものの固溶限の小さいZr,Hf,TaおよびAlはその添加量において、また、固溶限は大きいものの増加率の低いMo,Fe およびMnはその硬化度において有効な元素とは言えない。また、これらの合金元素の硬さ増加率と窒化物の生成自由エネルギ(873K)の関係を比較するとFig.3.8 のようになり[40,41]、Alを除き両者の傾向はほぼ一致しており、窒化物を形成しやすい金属ほど高い表面硬さの増加率を示した。また、Alについては、残留酸素の影響を受けたため硬化の程

度が低くなったと考えられた[42]。

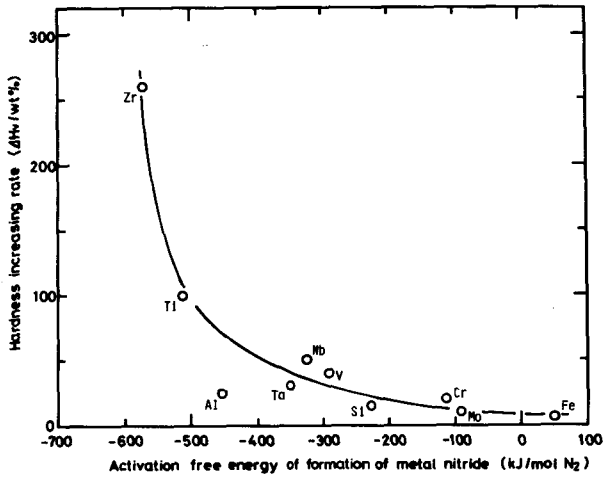



Fig.3.8 Relation between hardness increasing rate and activation free energy of formation of metal nitride

### ３．３．２　断面組織観察

ＰＩＮ処理後の断面組織を観察するために、各合金を10% しゅう酸水溶液で電解腐食を行なった。この時腐食条件は、Cr添加合金は3V-5秒、TiおよびMo添加合金で10V-10秒、その他の合金では5V-10 秒とした。その結果、合金元素によって試験片表面近傍で明瞭な変色域（以後これを窒化層と呼ぶ）の認められた合金と、このような窒化層は認められず、試験片表面近傍の粒界が選択的に腐食された合金に分けられることがわかった。窒化層の認められた合金は、Ti,V,Nb,CrおよびMn添加合金であり、その他は試験片表面近傍の粒界が腐食されたのみで窒化層は認められなかった。各合金の断面組織の例として、各合金系で最も合金量が多い場合のそれぞれ最高硬さを示した窒化温度である30Crでは823K, その他の合金では873K処理後の断面組織をFig.3.9 に示す。Ti,Nb およびMn系の窒化層は単層で、V およびCr系は２層に識別された。またV,Nbおよ

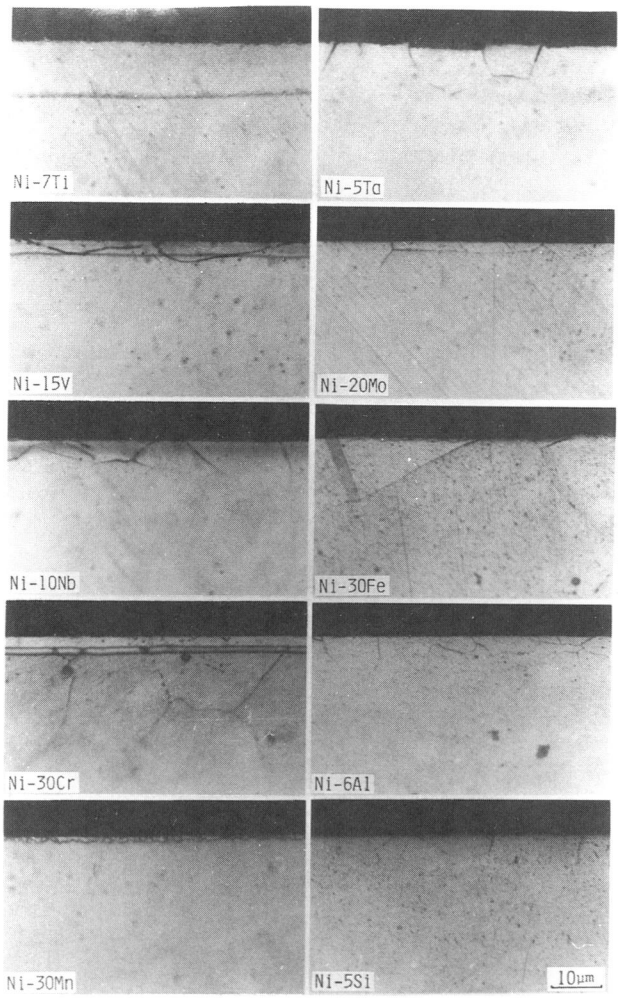



Fig.3.9 Microstructure on crosssection of Ni binary alloys after PIN treatment at 873K for 10.8ks

びCr系では窒化層と共に試験片表面近傍の粒界も認められた。これらのことから、ＰＩＮ処理で高い表面硬さを示した合金ではいずれも明瞭な窒化層の形成が認められるが、硬化の程度の低い合金では表面近傍の粒界のみが認められ、窒化層は認められなかった。

これら窒化層を形成していたTi,V,Nb,CrおよびMn添加合金について、窒化温度が873Kのときの窒化層厚さと合金量の関係をFig.3.10に示す。

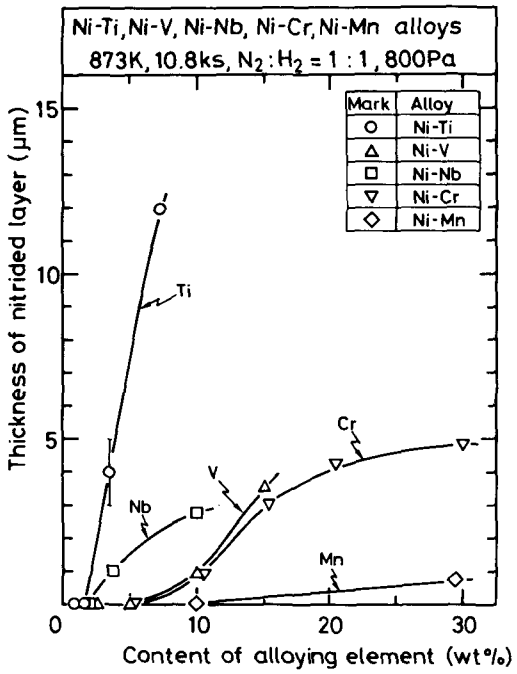



Fig.3.10 Effect of alloying element on thickness of nitrided layer

いずれの合金も明瞭な窒化層が形成されるためにはある一定量以上の合金量が必要であり、その限界合金量はTiおよびNbで約4wt%、V およびCrで約10wt% , Mnで約30wt% であった。限界合金量以上では、いずれの合金もその程度に差はあるものの合金量の増加と共に窒化層厚さは増加した。厚い窒化層を得るために特に有効な合金元素はTiであり、7wt%の添加量で窒化層厚さは12μm となった。これに対してV,NbおよびCrは固溶限まで添加しても窒化層厚さは4 ～5 μm であり、かつCrでは合金量が20wt% 以上では合金量に対する窒化層厚さの増加が低下する傾向にあった。さらにMnでは固溶限まで添加しても窒化層厚さは約1 μm と薄いものであった。

### ３．３．３　窒化層のＥＰＭＡおよびＥＤＸ分析

窒化層の構成元素を明らかにするために、明瞭な窒化層の認められたTi,V,Nb およびCr添加合金について試験片断面での窒素および各合金元素のＥＰＭＡおよびＥＤＸ分析を行なった。それぞれ最高硬さを示した窒化温度での分析結果をFig.3.11に示す。なお試験片にはその表面を保護するためにNiまたはCuメッキを行なった。図中のＳＥＭ像は10% しゅう酸水溶液で電解腐食を行なったもので、実際の分析は無腐食面で行なった。

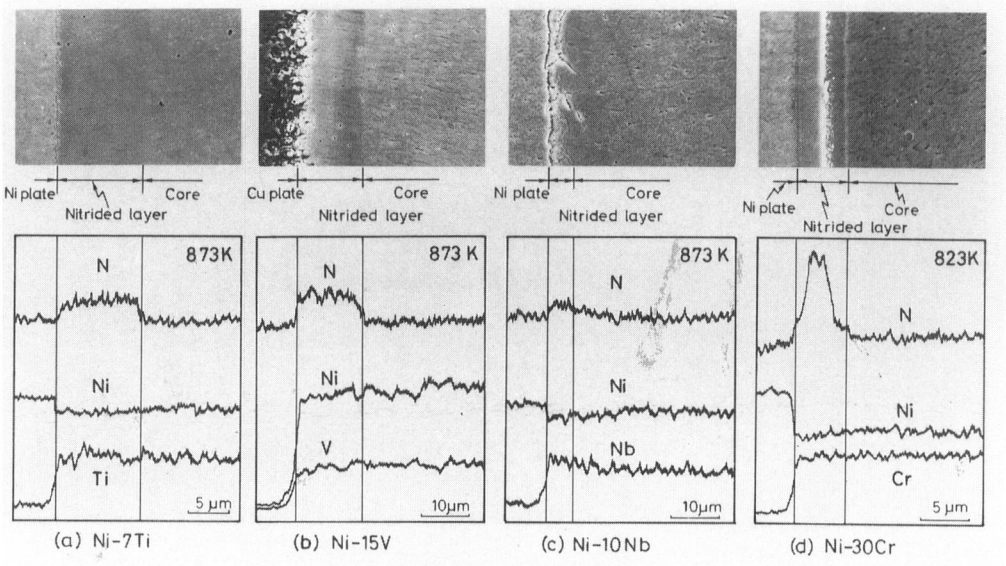



Fig.3.11 Distribution of N, Ni and alloying element in nitrided layer

った。これらの分析結果より、各合金とも窒素の存在が確認され、さらに窒素は窒化層中にのみ濃化していることがわかった。また、Niおよび合金元素のTi,V,Nb およびCrの濃度分布は窒化層中と母材中(Core)を比較してもほとんど変化しておらずほぼ一定の値を示した。Niは窒化物を作らない事から、これらの窒化層は、窒素が試験片表面から内部へ拡散しそこで合金元素と結合して窒化物を析出した窒化物の分散析出層いわゆる内部窒化層であると考えられた。このことは３．５節の窒化層のＴ

ＥＭ観察によっても確認された。

次に、窒化層の認められなかった合金についても、試験片断面での窒素および各元素の分析を行なった。その代表例としてMo添加合金の窒化温度が873Kのときの分析結果をFig.3.12に示す。これらの合金も、試験

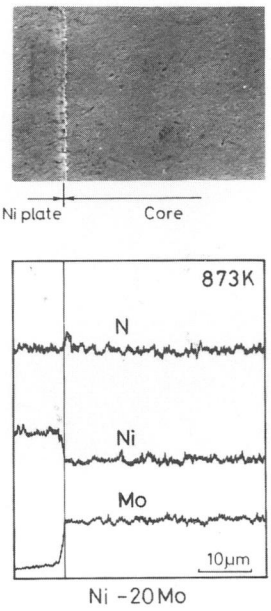



Fig.3.12 Distribution of N, Ni and Mo in crosssection of Ni-20Mo specimen

片表面近くにはわずかではあるが窒素の存在が認められた。また、Niおよび合金元素のMoの濃度分布はTiやCr添加合金と同様に試験片表面から内部までほとんど変化しておらずほぼ一定の値を示した。第２章で述べた様に、Ni合金でも鉄鋼材料で言われている様に、窒化層の形成初期は窒化層の成長は表面反応による直線則に従い、その後拡散則に基づく放物線則に変化する[39]。このため窒化層を形成していない合金についても、試験片表面ではごく薄い窒化層が形成されていると考えられた。このために、これらの合金でも、硬さは低いとはいえ表面硬化したと考えられた。

### ３．３．４　透過型電子顕微鏡を用いた窒化層微細構造の観察

窒化層を形成していた合金について、これら窒化層の微細構造を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて検討した。試験片最表面のＴＥＭ観察結果の例として、7Ti の1073K および30Crの973K処理後の微細組織と電子回折像をFig.3.13に示す。これらの電子線回折からは、それぞれの合

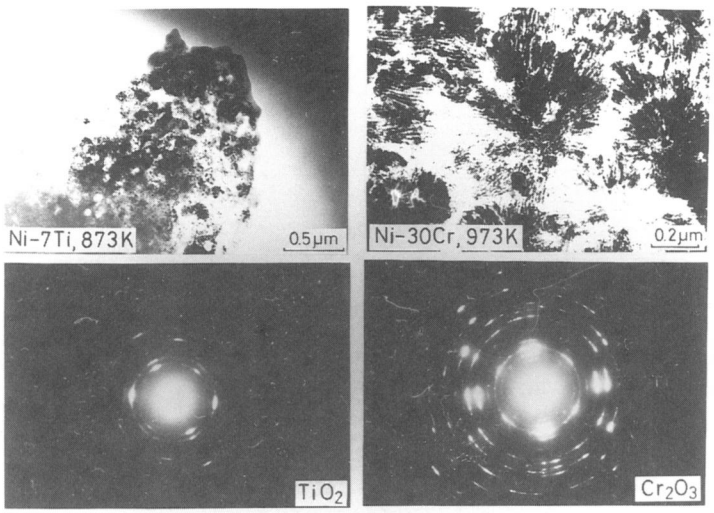



Fig.3.13 Electron micrographs and diffraction patterns of surface of specimen after PIN treatment (a) Ni-7Ti, (b) Ni-30Cr

金元素の酸化物である $TiO_2$および$Cr_2O_3$ が認められた。これは、グロー停止後の冷却途中に雰囲気中の残留酸素によって形成されたものと考えられ、本研究でのＰＩＮ処理は微量の酸素の影響を受けたと考えられる。このため、窒化層のＴＥＭ観察には、ＰＩＮ処理後の試験片表面を電解研磨によって1 μm 程度取り除いた状態で行なった。Fig.3.14および15に、7Ti および30Crの窒化温度を723 ～1073K と変化させたときの微細組織および回折斑点を示す。各合金共に窒化層中には微細な粒子が認められた。この微細粒子は窒化温度と共に粗大化しており、7Ti では、これら粒子の大きさは723Kで約6 ～7nm で円盤状であるが、1073K

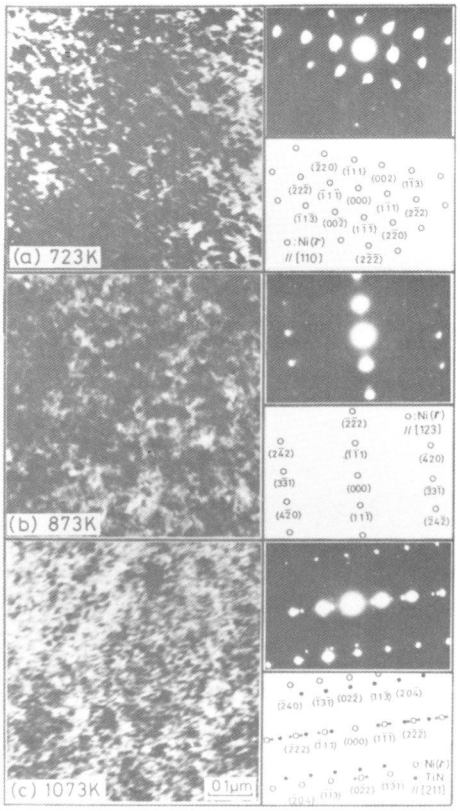



Fig.3.14 Electron micrographs and diffraction patterns of Ni-7Ti treated at (a) 723K, (b) 873K and (c) 1073K

では10～15nmで球状となった。また、各試験片の等厚干渉じまを利用して、その試験片の厚さを求めたところ、約100 ～150nm となっていた。このことを利用して、これら粒子の窒化層中での形成密度を測定したところ、形成密度も窒化温度によって異なり、723Kの約6 $\times 10^{22}$／$m^3$ から1073K の2.4 $\times 10^{22}$／$m^3$ となり、窒化温度の上昇と共に形成密度は減少していた。次に、回折斑点から、723 および873Kではマトリクッスのみ(Ni(γ))が認められ、窒化物は同定されなかった。このため、723 および873Kで認められた微細粒子が何かは、回折斑点からは明らかにできなかった。1073K では、Ni(γ) および窒化物としてTiN が同定された。このことから、この窒化温度で認められた微細粒子は、TiN と考え

られた。これら窒化物の回折斑点はマトリックスのNiと各面の方位が一致しており、TiN はマトリックスのNiと各<100> 方向が平行な方位で析出していた。このように、析出物がマトリックスと同じ方位で析出する場合、回折斑点は二重回折を起こすといわれている[43]。本研究でも、Fig.3.14(c) に示すようにNiおよびTiN の各回折斑点は二重回折を起こし複雑な形状となっていた。

次に、回折斑点の形状に注目すると、各回折斑点は低温度側ほどブロードなものとなっており、とくに723Kでは微細な粒子の存在を示すストリーク(Streak)も認められた[43]。これに対して高温側では各回折斑点は形状も小さくシャープになった。このような回折斑点の変化から、高温側での整合歪の減少が示唆された。さらに、これらのことから、３．３節で述べたようにNi2 元合金で形成される窒化層は合金内部で窒素と合金元素が結びつき、合金中に合金元素の窒化物を析出した窒化物の分散析出層、いわゆる内部窒化層であることが確認された[44]。

次に、30Crも(Fig.3.15)、7Ti と同様に各窒化温度で窒化層中に微細粒子が認められた。これらの微細粒子も窒化温度の上昇とともに粗大化およびその密度は減少し、723Kで約6nm(円盤状，8 $\times 10^{22}/m^3$ ) から1073K で約20nm (球状，7.5 $\times 10^{21}/m^3$ ) となり、7Ti と比べ窒化温度に対する粗大化および形成密度の減少する割合が大きい。回折斑点からは、各温度でマトリックスの Ni($\gamma$) および、873K以上で窒化物としてCrN が認められた。また、723Kでは、窒化物の回折斑点は認められなかった。この場合もCrN はマトリックスのNiと各面が平行に析出しているため二重回折を起こしており複雑な回折形状となっていた。さらにこれら回折斑点の形状の変化も、低温度側の723Kではその形状はブロードでかつストリークも認められたが、窒化温度の上昇と共に各回折斑点は小さくかつシャープなものとなった。

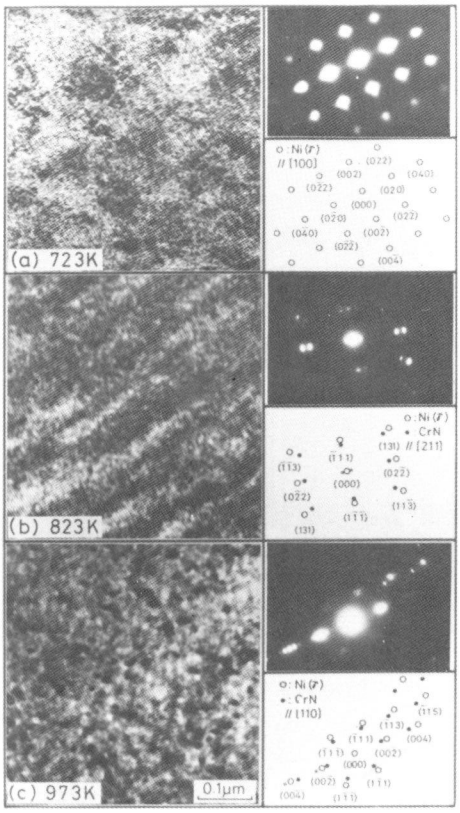



Fig.3.15 Electron micrographs and diffraction patterns of Ni-30Cr treated at (a) 723K, (b) 823K and (c) 973K

窒化層を形成していたV およびNb添加合金でも同様な微細組織および回折図形が得られた。これらの合金の代表例としてFig.3.16および17に15V および10Nbの873K処理後の微細組織および回折斑点を示す。いずれの合金も窒化層中には微細粒子が形成しており、回折斑点からはマトリックスのNi(γ) および窒化物としてVNおよびNbN が認められた。これらの窒化物もマトリックスと各面が平行に析出しており回折斑点は二重回折を起こしていた。またこれらの合金でも窒化層は内部窒化層として形成されていることがわかる。

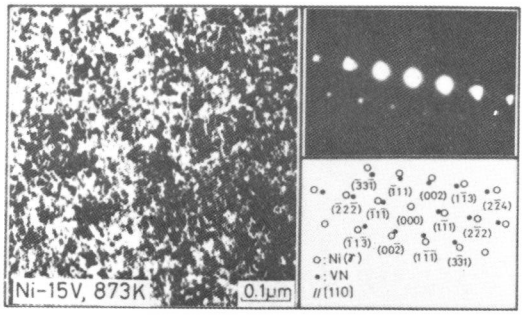



Fig.3.16 Electron micrographs and diffraction pattern of Ni-15V treated at 873K

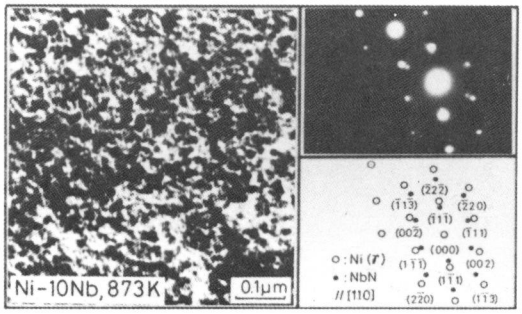



Fig.3.17 Electron micrographs and diffraction pattern of Ni-10Nb treated at 873K

次に、7Ti,15V,10Nbおよび30Crについて、ＴＥＭによる組織観察の結果をもとに、各窒化温度での窒化層中の粒子の形成密度、およびその大きさの変化を求めた。各微細粒子は、その直径（長径）を写真上から測定した。その結果をFig.3.18および19に示す。各合金とも窒化温度が低いほど形成密度は大きくかつ粒径は小さく、窒化温度の上昇とともに形成密度は低下しかつ粗大化していた。各合金の粒子の形成密度および粒径を比較すると、窒化温度の上昇に伴う微細粒子の粗大化および形成密度の低下は、30Crが最も大きく、7Ti が最も小さくなっていた。Fig.3.2 ～3.6 に示した窒化温度と表面硬さの関係から、高温側での表面硬さの低下は30Crが最も大きく、7Ti が最も小さくなっていた。このことか

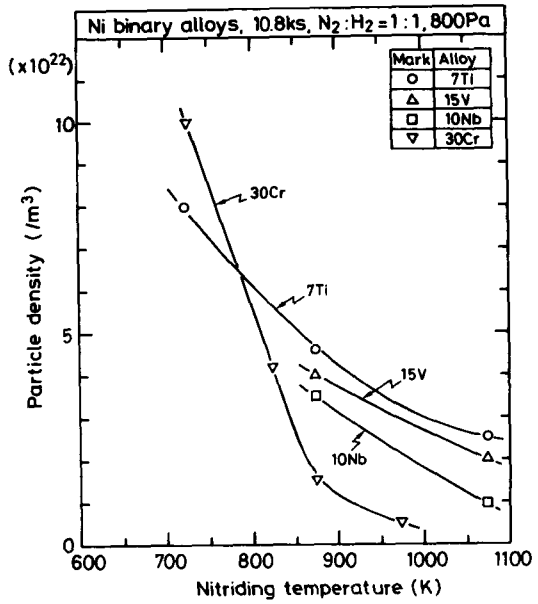



Fig.3.18 Effect of nitriding temperature on precipitation particle density in nitrided layer

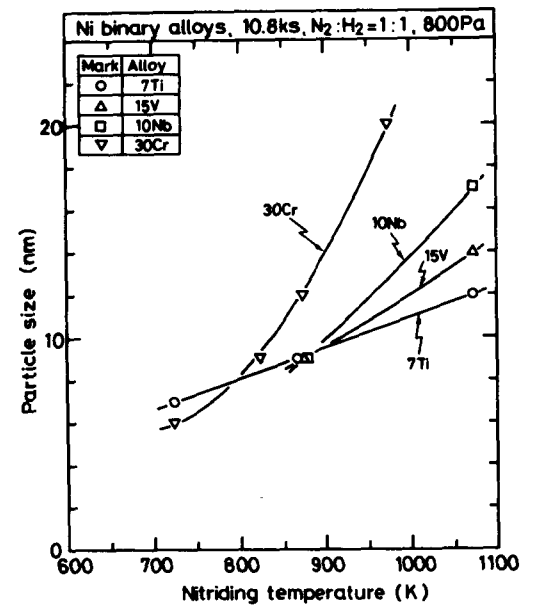
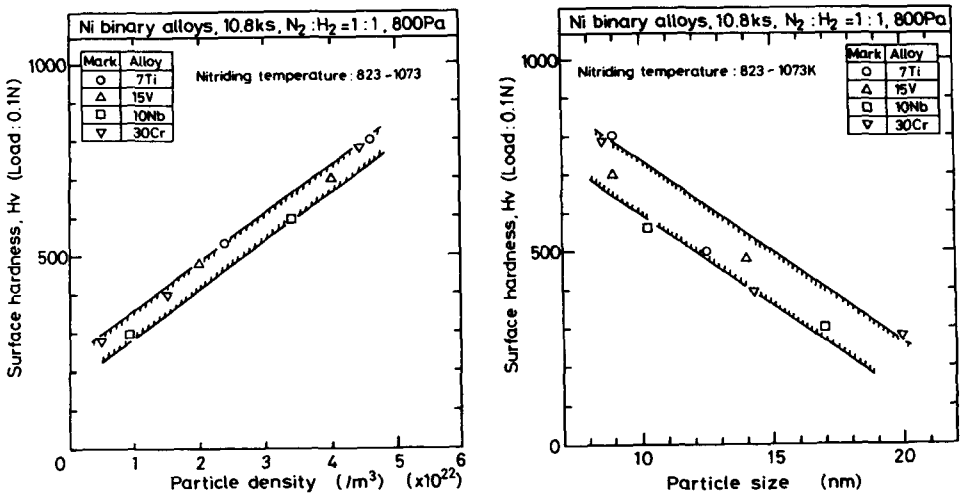



Fig.3.19 Effect of nitriding temperature on precipitation particle size in nitrided layer

ら、高温側での窒化物の粗大化や析出密度の低下の少ない合金が硬さの低下が少ないことがわかった。次に、これらの合金について、表面硬さの低下していた高温度側の窒化物の析出密度および粒径と表面硬さの関係をFig.3.20に示す。各合金共に表面硬さは析出密度の増加および析出物の粒径の低下とともに増加する傾向を示した。したがって、窒化層中に形成している粒子が微細で、かつ形成密度が大きいほど窒化層の硬さが高いことがわかる。




(a) Particle density　　(b) Particle size

Fig.3.20 Effect of nitride particle size and density on surface hardness, (a) nitride particle density (b) nitride particle size

### 3．3．5　試験片表面のX線回折結果

それぞれの合金に対してＰＩＮ処理後の試験片表面のX線回折を行なった。その結果、窒化層を形成していた合金では、窒化温度に対してX線回折ピークの特徴的な変化が見られた。このような窒化層を形成した時の代表的なX線回折結果として、7Ti の窒化温度を723 ～1073K まで変化させたときのX線回折チャートをFig.3.21に示す。それぞれの合金

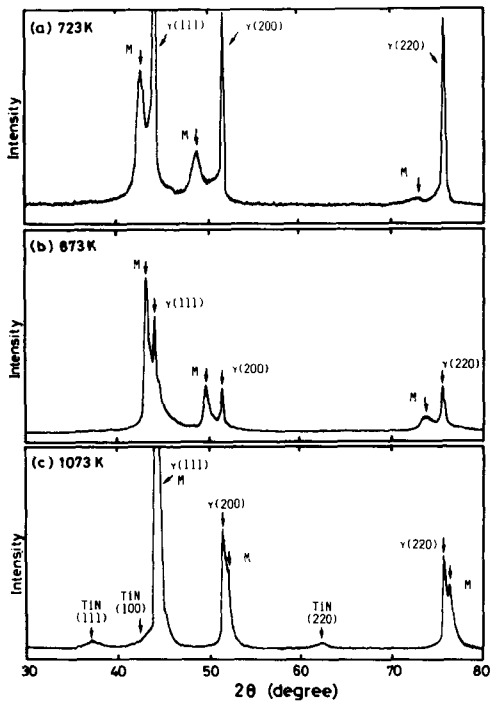



Fig.3.21 X-ray diffraction patterns of Ni-7Ti after PIN treatment

で、大別して 3種類の回折ピークが認められた。一つは図中にγとして示す窒化層直下の母材からの回折線で、各窒化温度でシャープな形状であった。他の一つは、窒化層中に析出している窒化物からの回折線で、7Ti では873K以上でTiN が同定された。さらに、窒化層が形成されている場合に図中にM相として示すＡＳＴＭカードには見られない回折線が認められた。このM相の回折線は母相γの回折線と対応してその低角度あるいは高角度に認められていた。このM相について検討するために、窒化処理後の試験片の母材部を裏面より研磨で取り除き、窒化層のみの薄膜としてＸ線回折を行なった。その結果を、Fig.3.22に示す。その結果、回折線としてM相のみが認められ、母材の回折線は認められなかった。このことから、窒化層中にM層が存在している事がわかった。さらに、３．１．２で述べたように、窒化層は微細粒子や窒化物の分散析出

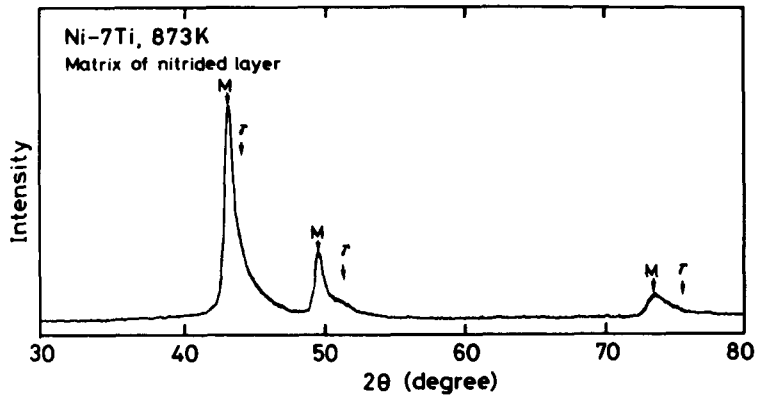



Fig.3.22 X-ray diffraction pattern of matrix of nitrided layer of Ni-7Ti

層であったことから、M相はこれら粒子の形成している母相（マトリックス）であると考えられた。このため本研究では、このM相のことを窒化層マトリックスと呼ぶこととした。

これらの窒化物や窒化層マトリックスの回折線は、高い表面硬さを示した窒化温度では非常にブロードなものであった。しかし、硬さの低下した高温側では、窒化物や窒化層マトリックスの回折線はシャープになっており、かつM相の回折線は高角度側へシフトする現象がみられた。このような現象は窒化層を形成していた他の合金でも認められた。これらの合金について、合金量の最も多い15V,10Nbおよび30Crの窒化温度に対するX線回折チャートの変化をFig.3.23,24 および25に示す。これらの合金もそれぞれ窒化層直下の母材，それぞれの合金の窒化物および窒化層マトリックスの回折線が認められた。それぞれの窒化物は、15V では873K以上でVN, 10Nbでは973K以下はNbN および、1073K でNbN および $Nb_2N$ , 30Crでは823K以下でCrN および873K以上でCrN および $Cr_2N$ が認められた。なお、３．３．５項の窒化層のＴＥＭ観察では、その回折斑点から、Cr添加合金の窒化層中には $Cr_2N$ が確認されなかったが、これは、製作した薄膜が窒化層表面近傍を観察しているためと考えられ、

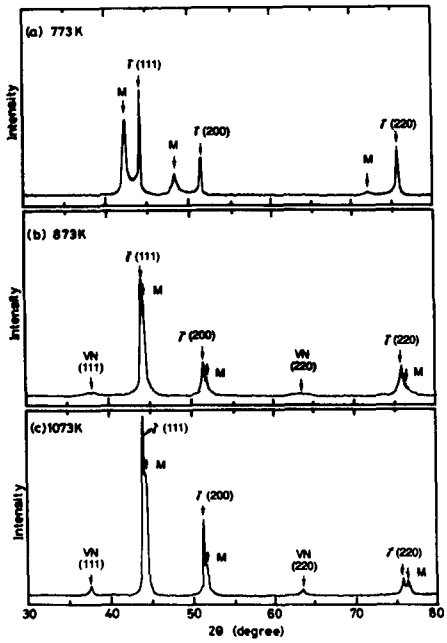



Fig.3.23 X-ray diffraction patterns of Ni-15V after PIN treatment

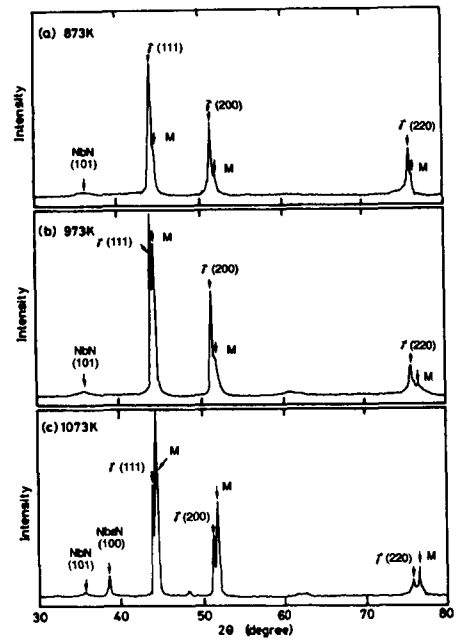



Fig.3.24 X-ray diffraction patterns of Ni-10Nb after PIN treatment

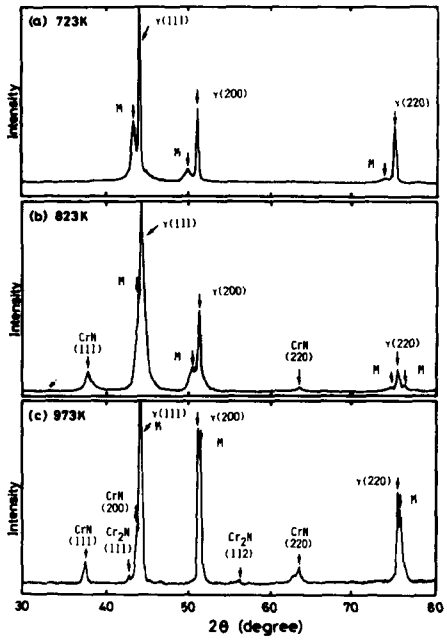



Fig.3.25 X-ray diffraction patterns of Ni-30Cr after PIN treatment

$Cr_2N$ は窒化層先端で形成されていると考えられた。さらに、窒化物および窒化層マトリックスの回折線は、窒化温度の上昇と共にブロードなものからシャープな形状へと変化していた。また、窒化層が２層となっていた30Crでは窒化層マトリックスの回折線も二つ認められた。

次に、今回使用した各Ni２元合金の、最高表面硬さを示した窒化温度で処理した後の試験片で同定された相をTable 3.2 に示す（表中で左側に位置する相ほど回折ピークの高さが高い）。また、表中には断面組織観察による窒化層の有無も示す。M相は、Ti,V,Nb,CrおよびMn系で明瞭な窒化層が形成した合金において認められた。しかし窒化層が明瞭に認められなかった合金系ではM相は認められなかった。さらに、窒化物はM相の認められた合金ではかならず認められた。しかし、これらの合金系でも合金量が少ない場合、およびZr,Hf,TaおよびSi系合金では、窒化物は認められなかった。これは、これらの合金では合金量が少ないため

Table 3.2 Results of X-ray diffraction analysis of Ni binary alloys after PIN treatment

| Alloy | Identified phase | | | Nitrided layer * |
|---|---|---|---|---|
| 1Ti | Ni(Y) | - | - | x |
| 1.5Ti | Ni(Y) | - | - | x |
| 4Ti | Ni(Y) | M | TiN | o |
| 7Ti | M | Ni(Y) | TiN | o |
| 0.3Zr | Ni(Y) | - | - | x |
| 1Hf | Ni(Y) | - | - | x |
| 1V | Ni(Y) | - | - | x |
| 5V | Ni(Y) | - | - | x |
| 10V | Ni(Y) | M | VN | o |
| 15V | Ni(Y) | M | VN | o |
| 1Nb | Ni(Y) | - | - | x |
| 4Nb | Ni(Y) | M | NbN | o |
| 10Nb | Ni(Y) | M | NbN | o |
| 1Ta | Ni(Y) | - | - | x |
| 3Ta | Ni(Y) | - | - | x |
| 5Ta | Ni(Y) | - | - | x |
| 5Cr | Ni(Y) | - | - | x |
| 10Cr | Ni(Y) | M | CrN | o |
| 15Cr | Ni(Y) | M | CrN | o |
| 20Cr | Ni(Y) | M | CrN | o |
| 30Cr | Ni(Y) | M | CrN | o |
| 5Mo | Ni(Y) | - | - | x |
| 10Mo | Ni(Y) | - | - | x |
| 20Mo | Ni(Y) | - | MoN | x |
| 10Mn | Ni(Y) | - | $Mn_4N$ | x |
| 30Mn | Ni(Y) | M | $Mn_4N$ | o |
| 10Fe | Ni(Y) | - | $Fe_{2-3}N$ | x |
| 20Fe | Ni(Y) | - | $Fe_{2-3}N$ | x |
| 30Fe | Ni(Y) | - | $Fe_{2-3}N$ | x |
| 6Al | Ni(Y) | - | AlN | x |
| 5Si | Ni(Y) | - | - | x |

*) o : Observed, x : Not observed on crosssection of treated specimen

にX線回折では窒化物が同定できなかったものと思われる。

## ３．４　窒化層形成機構の検討

### ３．４．１　窒化層形成位置の検討

ＰＩＮ処理後の試験片の断面組織観察の結果、明瞭な窒化層を形成していた合金はTi,V,Nb,CrおよびMn添加合金であった。これらの合金について、その窒化層の形成機構を検討した。Fig.3.26に7Ti および30Crについて、窒化温度を873Kと一定とし窒化時間を0.3 ～32.4ksまで変化させたときの窒化層厚さの変化を両対数グラフに示す。各合金で窒化層の成長速度が変化する現象が認められた。すなわち、7Ti では窒化時間が1.8ks 以下、および30Crでは0.9ks 以下では直線の傾きが約１／１となり、窒化時間と窒化層厚さの間には直線則が成立していた。またこれ以

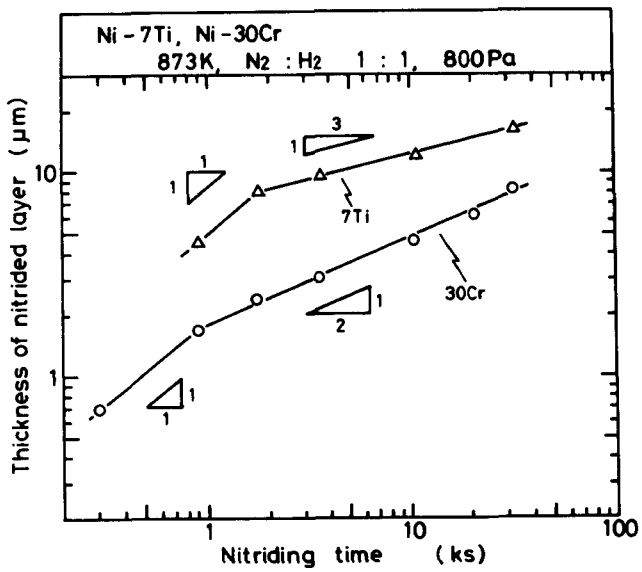



Fig.3.26 Relation between nitriding time and nitrided layer thickness of Ni-7Ti and -30Cr at 873K

上の窒化時間ではグラフの傾きは7Ti で約１／３および30Crで約１／２となり、窒化層の形成が拡散支配となることがわかった。

このように、窒化層形成初期に窒化層の成長が直線則になることは鉄鋼材料や非鉄金属のTiおよびZrのＰＩＮ処理で認められており[39,45]、その原因については、スパッタリングされた試験片表面原子の窒化物の表面への堆積および雰囲気中の活性な窒素原子と試験片表面原子の直接反応があげられている。本研究でもNi２元合金について初期の表面反応で形成される窒化層について、その形成機構を検討した。Fig.3.27に窒化層を形成していた7Ti および30Cr，さらに、窒化層を形成していない20MoのＰＩＮ処理後の試験片表面写真を示す。各試験片表面には微細な突起物の形成が認められた。この微細突起物は、ＰＩＮ処理の前処理で行なったエメリー紙の研摩痕の上に形成されていたことから、試験片表面に形成された堆積物と考えられた。またこれらの堆積物は試験片全面を覆ってはおらず、このため表面反応で形成される窒化層は、鉄鋼材料

と異なり堆積層ではなく窒素と試験片表面原子の直接反応によって形成されたと考えられた。

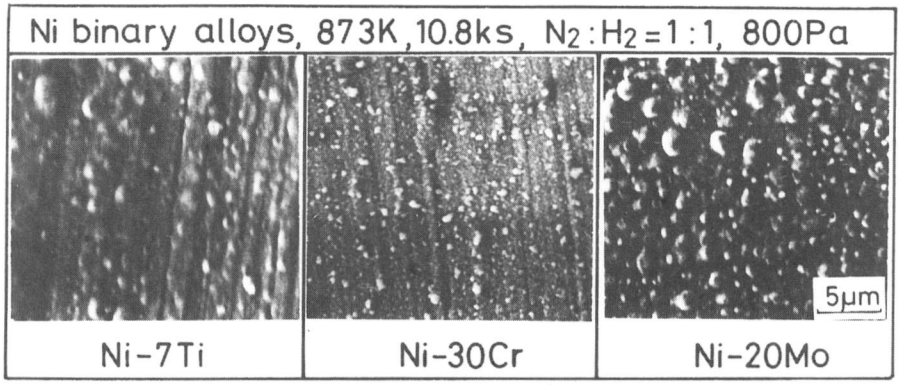



Fig.3.27 Scanning electron micrographs of the surface of Ni-7Ti, -30Cr and -20Mo specimens at 873K for 10.8ks

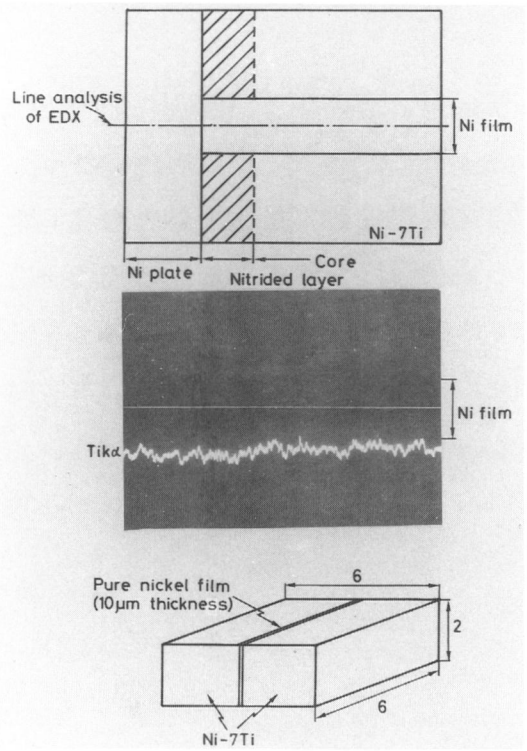



Fig.3.28 Microstructure of crosssection of Ni-7Ti/Pure Ni film specimen after PIN treatment at 873K for 10.8ks

さらに、窒化処理後の試験片表面の位置の変化を検討するために、Ni合金中に表面のマーカとして純Niの箔を埋め込んだ試験片を作成し、これにＰＩＮ処理を行なった。7Ti を用いて試験片を作成したときの結果をFig.3.28に示す。この時、ＰＩＮ処理後の試験片には表面を保護するためNiメッキを施した。その結果、断面組織観察からは7Ti および純Niの表面は平面になっており、純Ni上への窒化層の形成は認められなかった。さらに、Ni合金の窒化層が、鉄鋼材料と同様に、スパッタされた試験片表面原子の窒化物の堆積で形成されるならば、純Ni表面にはTi窒化物を含む堆積層が形成されていると考えられる。このため、純Ni断面上をＥＤＸを用いてTiの元素分析を行なったが、純Ni上にはTiは検出されず、このことからも窒化層形成初期には雰囲気中の窒素と試験片表面原子の直接反応によって窒化層が形成されたことがわかった。

### ３．４．２　窒化層成長の活性化エネルギ

Fig.3.26に示したように、30Crでは窒化層の成長はその初期段階には直線則となり、その後放物線則に移行すると考えられた。そこで，窒化時間が3.6ks 以上の窒化層厚さをＸ、窒化時間をｔとおいて、各窒化温度におけるＸ$^2$ とｔの関係を求めるとFig.3.29のようになり、本研究の範囲内ではＸ$^2$ とｔには直線関係が得られ、両者にはＸ$^2$ ＝ｋｔの関係が成立した。ここで、ｋは放物線速度定数である。そこで、拡散に対するアレニウスの式((3.1)式) を用いて、30Cr対する窒化層形成の活性化エネルギを求めた。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \qquad ----(3.1)$$

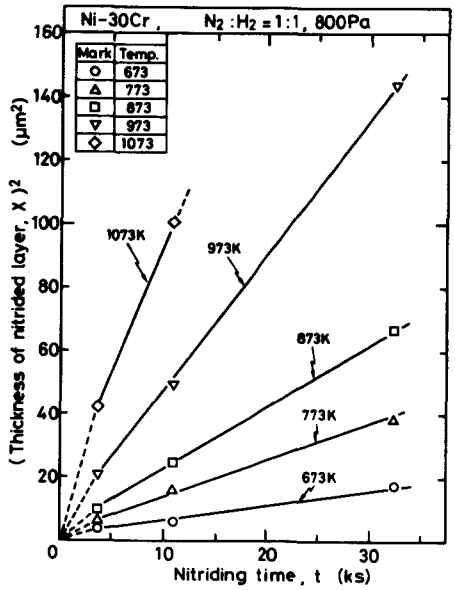



Fig.3.29 Relation between square of nitrided layer thickness and nitriding time

(3.1)式を変形して

$$\ln(k) = \ln(k_0) \frac{Q}{R \cdot T} \qquad \text{-----(3.2)}$$

ここで、$k_0$ ：振動数因子

Q ：活性化エネルギ

R ：気体定数

T ：絶対温度

すなわち、Fig.3.29から求めた放物線速度定数kを利用して、kの自然対数ln（k）を縦軸にとり、窒化温度の逆数1／Tを横軸にとって、ln（k）と1／Tの関係を求めるとFig.3.30となり、両者には直線関係が得られた。このため(3.2) 式に示すように、この直線よりQおよび$k_0$ を求めることができる。すなわち、

$$Q = 41.3 \text{KJ/mol}, \quad k_0 = 528 \ \mu m^2/ks$$

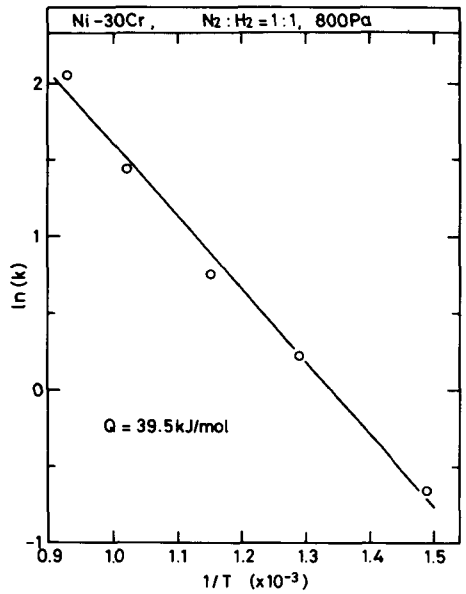



Fig.3.30 Relation between ln(k) and reciprocal nitriding temperature (1/T)

このQの値については、NiおよびNi-Cr 合金中での窒素の拡散の活性化エネルギに関する報告例がないため直接比較はできないが、各種ステンレス鋼や炭素鋼のＰＩＮ処理時の窒素の拡散の活性化エネルギが、75～130KJ/mol であったことから、本研究で求めたQの値はこれらの値に比べて約１／２の値となっていた[46~48]。

### ３．４．３　窒化層形成機構の考察

３．４．２項で述べた様に、Ni-Cr 合金では窒化層厚さは窒化時間と窒化温度に対してFig.3.29の様に変化し、窒化時間が3.6ks 以上では窒化層の形成が合金内部への窒素の拡散が支配することがわかった。しかし、窒化層の成長と溶質原子であるCrとの関係が明らかでない。このように窒化層が内部窒化層として形成される場合、合金元素と窒化層厚さの関係は　Wagnerの内部酸化の理論を用いて表すことができる[49,50]。すなわち、均一な窒化物分散析出層中での窒素の拡散係数を$D_N$ とすると、窒化層厚さＸは次のように表される。

$$X = 2\gamma (D_N t)^{1/2} \qquad ------ \quad (3.3)$$

ここで，γは無次元の定数，ｔは窒化時間

次に、合金の表面窒素濃度を$N_N^{(s)}$，合金中のCr濃度を$N_{Cr}^{(0)}$ として、分散析出層中の合金元素濃度（$N_{Cr}$）および窒素濃度（$N_N$ ）の各濃度分布がFig.3.31の様に変化するとして、Fickの拡散方程式を解きγ

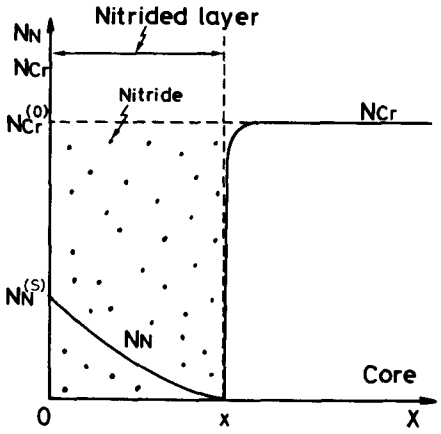



Fig.3.31 Concentration profiles of N and Cr for internal nitriding

を求める。まず、窒化物の形成反応が反応界面でのみ起こるとすれば、窒素と合金元素のＣｒの拡散過程は別々に解析できる。
すなわち、窒素濃度$N_N$ (x) は次の拡散方程式と境界条件に従う。

$$\frac{\partial N_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N_N}{\partial x^2} \qquad ------ \quad (3.4)$$

$$N_N = N_N^{(s)} \quad : x = 0, \quad 0 < t \qquad ------ \quad (3.5)$$
$$N_N = 0 \quad : X \leqq x, \quad 0 < t$$

同様に、合金元素濃度，$N_{Cr}$(x) も

$$\frac{\partial N_{Cr}}{\partial t} = D_{Cr} \frac{\partial^2 N_{Cr}}{\partial x^2} \qquad ------ \quad (3.6)$$

$$N_{Cr} = N_{Cr}^{(0)} \quad : 0 < x, \quad t = 0 \qquad ------ \quad (3.7)$$
$$N_{Cr} = 0 \quad : x \leqq X, \quad 0 < t$$

ここで、$N_{Cr}(0)$ は窒化処理前のＣｒ濃度

(3.4) および(3.6) 式をそれぞれの境界条件で解くと次のようになる。

$$N_N (x) = N_N^{(s)} \left\{ 1 - \frac{\mathrm{erf}\left[ X / 2 (D_N t)^{1/2} \right]}{\mathrm{erf}(\gamma)} \right\} \qquad --- \quad (3.8)$$

$$N_{Cr}(x) = N_{Cr}^{(0)} \left\{ 1 - \frac{\mathrm{erf}\left[ x / 2 (D_{Cr} t)^{1/2} \right]}{\mathrm{erfc}\left( \gamma \phi^{1/2} \right)} \right\}$$

$$---\quad (3.9)$$

ここで、$\phi = D_N / D_{Cr}$

$$\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x)$$

いま、反応前線へ拡散した窒素と合金元素がちょうど窒化物MN$\nu$を作るために必要な量だけ流れこむとすると、次式の関係が成り立つ。

$$\lim \left[ -D_N \left( \frac{\partial N_N}{\partial x} \right)_{x=X-\varepsilon} \right] = \lim \left[ \nu D_{Cr} \left( \frac{\partial N_{Cr}}{\partial x} \right)_{x=X+\varepsilon} \right]$$

$$---(3.10)$$

ただし、$\nu$は窒化物の窒素と合金元素のモル比

(3.8) および(3.9) 式を(3.10)式に代入して

$$\frac{N_N^{(s)}}{\nu N_{Cr}^{(0)}} = \frac{\exp(\gamma^2)\mathrm{erf}(\gamma)}{\left[ \phi^{1/2} \exp(\gamma^2 \phi)\, \mathrm{erfc}\left( \gamma \phi^{1/2} \right) \right]}$$

$$---\quad (3.11)$$

となる。

ここで、$\gamma \ll 1$および$\gamma \phi^{1/2} \gg 1$のならば近似的に

$$\mathrm{erf}(\gamma) = 2\gamma / \pi^{1/2}$$

$$\exp(\gamma^2) = 1$$

$$\mathrm{erfc}\{ \gamma \phi^{1/2} \} = 1 - \mathrm{erf}(\gamma \phi^{1/2}) = \frac{\exp(-\gamma^2 \phi)}{\pi^{1/2} \gamma \phi^{1/2}}$$

と表せるから、これらの関係を(3.11)式に代入して次式を得る。

$$\gamma = \left( \frac{N_N^{(s)}}{2 \nu N_{Cr}^{(0)}} \right)^{1/2} \quad ---- \quad (3.12)$$

ここで、純Ni中での窒素の拡散係数に関するデータが得られていないが　窒化層断面でのＥＰＭＡ分析より、窒化層の形成は合金中へ拡散する窒素によるもので、合金元素はほとんど移動しないと考えられたため $\gamma \ll 1$ および $\gamma \phi^{1/2} \gg 1$ の条件を満足すると考えられた。さらに、(3.12)式を(3.3) 式に代入すると

$$X = \left[ \frac{2 N_N^{(s)} D_N t}{\nu N_{Cr}^{(0)}} \right]^{1/2} \quad -- \quad (3.13)$$

となる。さてここで、Ni-Cr 合金の窒化層の形成は窒化時間が3.6ks 以上では窒化層の形成は放物線則に従うため、放物線速度定数をｋとおくと、窒化層厚さと窒化時間の関係は

$$X^2 = k t \quad --- \quad (3.14)$$

となる。さらに(3.14)式に(3.13)式を代入すると次の関係が得られる。

$$N_N^{(s)} D_N = \frac{\nu k N_{Cr}^{(0)}}{2} \quad --- \quad (3.15)$$

(3.15)式より、内部窒化法の場合、合金の$N_N^{(s)}$および$D_N$を単独に求めることはできず、$N_N^{(s)}$と$D_N$の積である$N_N^{(s)}D_N$，すなわち、Ni-Cr 合金の窒素の透過能が求められる[51]。Fig.3.32に、各窒化温度での、$N_N^{(s)}D_N$の変化に対する合金量の影響を示す。各合金の

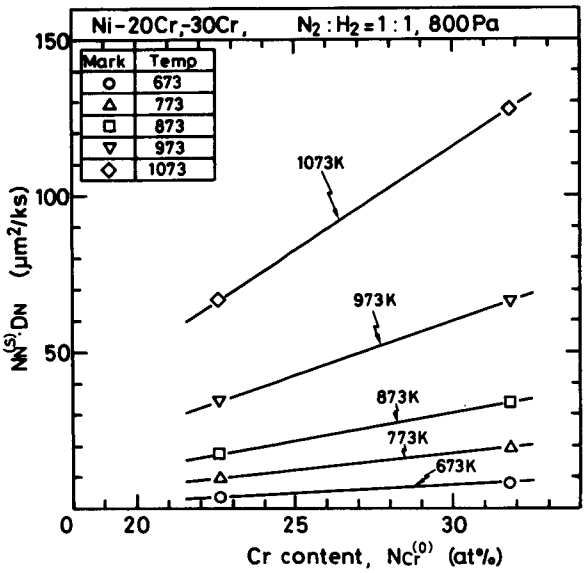



Fig.3.32 Effect of Cr content on permeation constant of nitrogen ,$N_N^{(S)}D_N$ ,of Ni-Cr alloys

$N_N^{(s)}D_N$は合金量とともに増加し、その増加量は窒化温度が高いほど大きなものとなっていた。また、グラフより、$N_N^{(s)}D_N=0$となるときの合金量を外挿することで求めると、約13at%(12wt%)となり、この値はNi-Cr2元合金で窒化層が形成される限界の合金量と一致した。

次に、Fig.3.33に、$N_N^{(s)}D_N$の窒化温度の逆数，１／Ｔに対する変化を示す。各合金ともに$N_N^{(s)}D_N$および１／Ｔは直線関係を示しており、このことから次の実験式が導かれる。

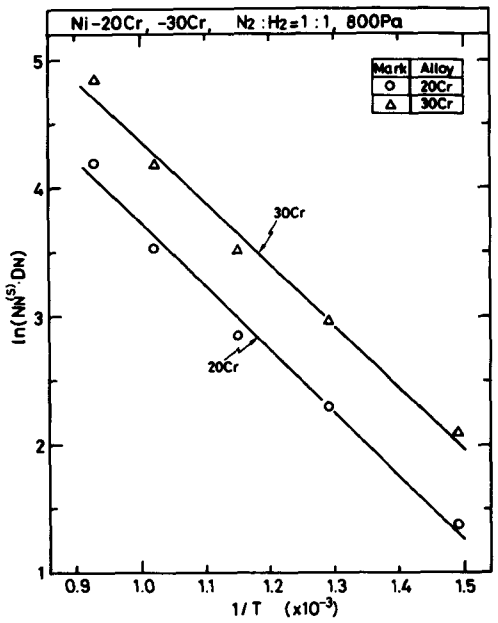



Fig.3.33 Relation between $\ln(N_N^{(s)} D_N)$ and reciprocal nitriding temperature (1/T)

$$N_N^{(s)} \cdot D_N = K \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad --(3.16)$$

となるから、

30Crでは：$N_N^{(s)} D_N = 9320 \exp\left(-\frac{39.7}{R \cdot T}\right)$ --(3.17)

20Crでは：$N_N^{(s)} D_N = 5380 \exp\left(-\frac{40.6}{R \cdot T}\right)$ --(3.18)

ただし、$N_N^{(s)}$ (at%)，$D_N$ ($\mu m/ks^2$)，

K（$\mu$m／ks$^2$），Q（kJ／mol），R：気体定数，
T：窒化温度（K）

となる。$N_N{}^{(s)}D_N$ に対する活性化エネルギは、３．７．２項で求めた窒化層成長の活性化エネルギと一致していた。また、合金量に対する $N_N{}^{(s)}D_N$ の活性化エネルギの変化を、Fig.3.34に示す。活性化エネルギは、合金元素の増加とともにわずかに減少する傾向を示した。さらにこのグラフから、合金量零に外挿したときの活性化エネルギは、42.9 kJ/molとなった。

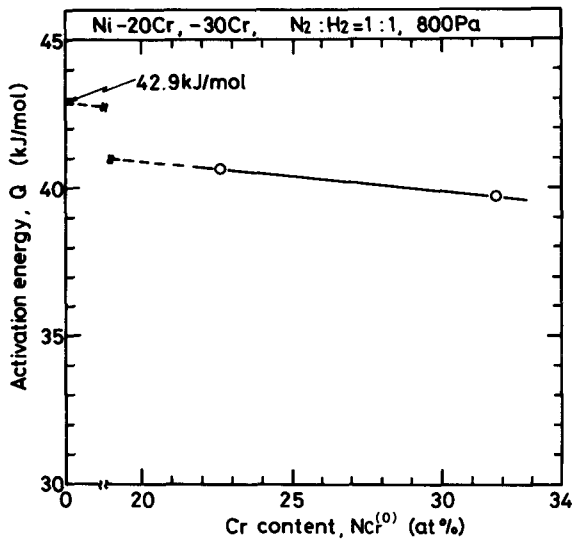



Fig.3.34 Relation between Cr content, $N_{Cr}{}^{(0)}$, and activation energy Q for $N_N{}^{(S)}D_N$

### ３．４．４　窒化層形成機構のモデル化

３．３節で述べた様に、今回使用したNi２元合金には窒化層を形成する合金系および形成しない合金系があること、さらに窒化層の認められない合金系でも試験片表面近傍には窒素が存在しており、さらにその表面には堆積物も存在していたことから表面反応によって形成されたごく

薄い窒化層の存在が示唆された。以上のことをまとめると、Ni２元合金の窒化層形成機構はFig.3.35の様になると考えられた。

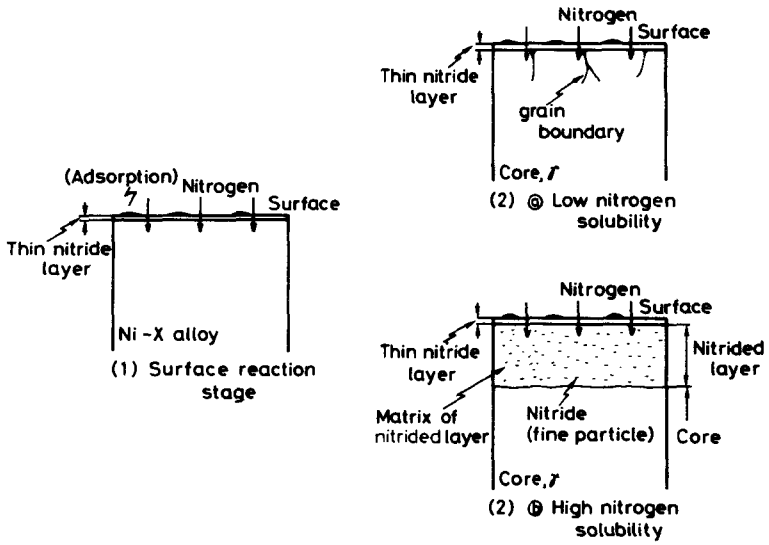



Fig.3.35 Illustration of principle for the formation of the nitrided layer, (a) low nitrogen solubility, (b) high nitrogen solubility

（１）　表面反応段階

グロー放電の陰極暗部で加速された窒素イオンおよび窒素－水素イオンが試験片表面に衝突し試験片中に窒素が伝達される。ＰＩＮ処理の初期段階では、表面反応によってごく薄い窒化層が形成される。表面反応層の形成には二つの説があり、スパッタされた試験片表面原子窒化物の再堆積[10]およびグロー中の窒素と試験片表面原子の直接反応が考えられているが[23,34]、Ni合金の場合には後者の直接反応が支配的である。その後この表面反応層を通して試験片内部へ窒素が拡散していく。

（２）　窒素拡散段階

表面反応層を通して窒素が試験片内部へ拡散していく。この時、合金元素の窒素との親和力（窒素の固溶限）の違いによって、合金中への窒

素の拡散には次のように違いがでてくると考えられる。

① Ni合金および合金元素の窒素の固溶限が小さい場合：この場合、窒素は結晶粒界を選択的に拡散する。このため窒化層は形成されず、粒界に窒化物が形成され、腐食した場合粒界のみが腐食される。

② 合金および合金元素が大きな窒素の固溶限をもつ場合：窒素は結晶粒内へも拡散し、そこで合金元素と結合して窒化物を形成する。この窒化物の析出層（内部窒化層）が窒化層となる。

本研究でも、断面組織観察において窒化層の認められなかったZr,Hf,Ta,Mo,Fe,Al およびSi添加合金では、これら合金の窒素の固溶限が小さいために窒化層が形成されないと考えられた。これに対して、窒化層の認められたTi,V,Nb,CrおよびMn添加合金では、これらの合金が大きな窒素の固溶限をもつために窒化層が形成されたものである。また、窒化層および粒界が同時に認められたV およびNb添加合金は、①および②の中間的な合金と考えられた。

（3） 硬化段階

窒化層中では窒化層マトリックスと整合性をもつ窒化物が形成する。これら窒化物は窒化層マトリックスに大きな格子歪を形成し、このマトリックスの格子歪によって窒化層は硬化される。

以上のように、Ni合金では表面反応によってごく薄い窒化層が形成された後、合金元素および各合金の窒素の固溶量の違いによって窒化層の成長が左右され、窒素の固溶限の大きい合金で窒化層が形成され、小さい場合には窒化層は形成されない。さらに窒化層を形成した場合には窒化物の析出に伴う窒化層マトリックスの格子歪によって窒化硬化すると考えられた。

## ３．５　窒化硬化機構の検討

### ３．５．１　窒化層マトリックスの回折線の半値幅と表面硬さの関係

#### （１）　合金元素の種類および合金量の影響

本研究で認められた窒化物および窒化層マトリックスの回折線は、表面硬さが高い程ブロードとなっており、微細な窒化物の形成とそれに伴う窒化層マトリックス中の格子歪の形成が示唆された。また硬さの低下していた高温側では、窒化物や窒化層マトリックスの回折線はシャープになっており、このことは、高温側では、窒化物の粗大化によって格子歪が減少したことを示唆している。以上のことから、窒化層マトリックス中での格子歪が硬化に寄与していると考えられた。一般に、回折線の幅の広がりと格子歪の関係は、 Braggの法則を示す (3.19) 式を微分することで (3.20) の様に求められる[52]。

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \qquad \text{------(3.19)}$$

$$b = \Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan\theta \qquad \text{------(3.20)}$$

ここで、ｂは面間隔の変化率Δd/d による回折線の広がり（Δ２θ）を表す。したがって、回折線の幅の広がりが半定量的に格子歪を表すことになる[53~55]。

そこで次に、窒化層マトリックスの回折線の半値幅と表面硬さの関係について検討した。Fig.3.36に、窒化層の明瞭に認められた Ti,V,Nbおよび Cr系合金について、窒化温度を873Kと一定としたときの合金量と窒化層マトリックスの半値幅の関係を示す。このような解析を行なう場合窒化層マトリックスの回折線は、回折位置および半値幅の誤差を考慮し

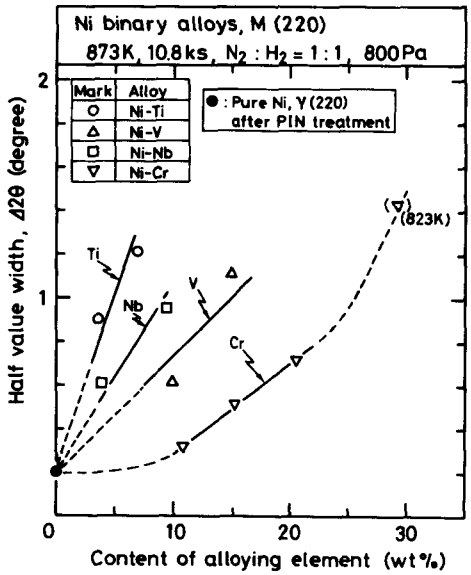



Fig.3.36 Effect of alloying content on half value width of X-ray diffraction peak of the matrix of nitrided layer

て高角度側のものを用いるため[52]、本研究では母材γ(220)に対応する回折線を用いた。

いずれの合金においても、合金量の増加とともに窒化層マトリックスの半値幅は増加した。また、合金量に対する窒化層マトリックスの半値幅の増加率の最も大きいのは、Ti系で次いで Nb,V,Cr系の順となっており、この傾向はFig.3.6 に示した表面硬さの増加率に対する合金量の効果と同様の傾向であった。したがって、Ti等のNi合金の表面硬化に有効な合金元素は、少ない合金量で大きな格子歪をもたらす元素と考えられた。次に、これらの合金系について、窒化層マトリックスの半値幅と表面硬さの関係をFig.3.37に示す。この図から、Ni2元合金では表面硬さは窒化層マトリックスの半値幅とともに増加する傾向にあることがわかった。このことから、Ni合金のＰＩＮ処理による表面硬化は、合金元素の窒化物によって窒化層マトリックス中にもたらされた格子歪によるも

のであることがわかった。

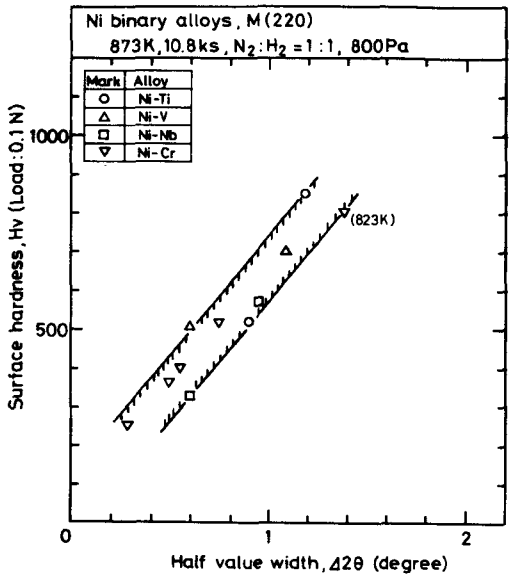



Fig.3.37 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction peak of the matrix of nitrided layer

## (2) 窒化温度の影響

Ni２元合金の表面硬さは窒化温度によっても影響を受け、特に高温側での表面硬さの低下は窒化層マトリックス中の格子歪の変化によることが示唆された。このように、高温処理で表面硬さが低下した原因についても、窒化層マトリックスの半値幅と表面硬さの関係を検討することで説明される。Fig.3.38に、窒化層を形成していた合金系のうち合金量の最も多い7Ti,15V,10Nbおよび30Crについて、窒化温度と窒化層マトリックスの回折線の半値幅の関係を示す。いずれの合金も窒化温度が低いほど半値幅は広がっており、逆に窒化温度の上昇とともに半値幅は小さくなり、回折線はシャープになることがわかった。これは、低温度側ほど窒化層マトリックス中の格子歪は大きく、窒化温度の上昇とともに小さ

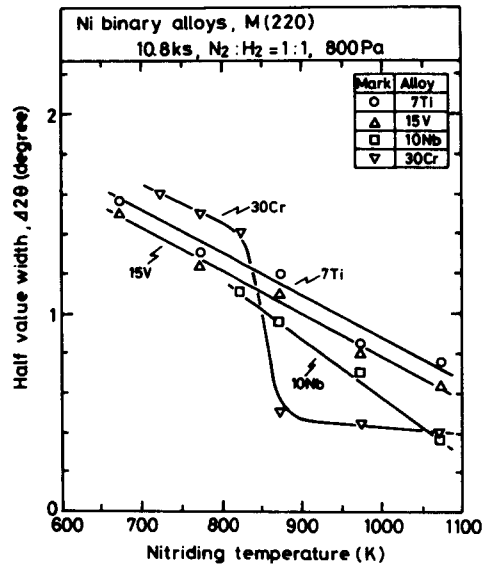



Fig.3.38 Effect of nitriding temperature on the half value width of X-ray diffraction peak of the matrix of nitrided layer

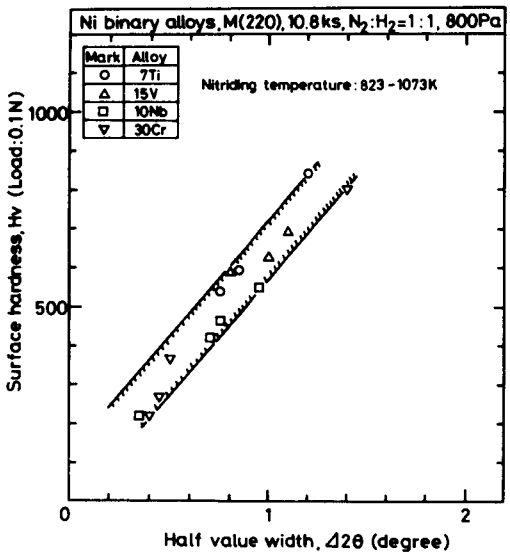



Fig.3.39 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction peak of the matrix of nitrided layer

くなることを示している。このため、次に窒化温度を変化させたときの表面硬さと窒化層マトリックスの回折線の半値幅の関係を検討した。その結果をFig.3.39に示す。窒化温度を変化させた場合も、合金量を変化させたときと同様に、窒化層マトリックスの半値幅と表面硬さの間には良い相関性が得られており、表面硬さは半値幅とともに増加することがわかった。したがって、高温窒化処理で硬さの低下が起こるのは、窒化層マトリックス中の格子歪が、窒化物の粗大化のために減少したためである。

### （3） 後熱処理の効果

高温側での表面硬さの低下が、窒化層マトリックス中での窒化物の粗大化による格子歪の低下であることを確認するために、各合金で最高表面硬さを示した窒化温度でＰＩＮ処理したのち真空炉中で熱処理を行ない、その時の表面硬さと窒化層マトリックスの回折線の半値幅の関係を検討した。この時使用した合金は、表面硬さおよび窒化層マトリックスの回折線の変化の最も明瞭な7Ti および30Crを用いた。これらの合金をそれぞれ873 および823KでＰＩＮ処理した後、573,773 および973Kで後熱処理を行なった。この時窒化時間はいずれも10.8ksとし、冷却は炉冷とした。

Fig.3.40に、後熱処理を行なったときの表面硬さの変化を示す。各合金ともに後熱処理によって表面硬さは低下しており、熱処理温度の高いほど硬さの低下は大きい。また表面硬さの低下は30Crが大きく、973KでHv450 まで低下した。これに対し、7Ti ではHv650 と高い値を示した。次に、Fig.3.41に、後熱処理を行なったときの表面硬さと窒化層マトリックスの回折線の半値幅，Δ２θの関係（○）を示す。なお図中には、破線で窒化温度を変化させた時の表面硬さおよびΔ２θの変化（●）を示す。後熱処理を行なった場合も、窒化層マトリックスの回折線の半値

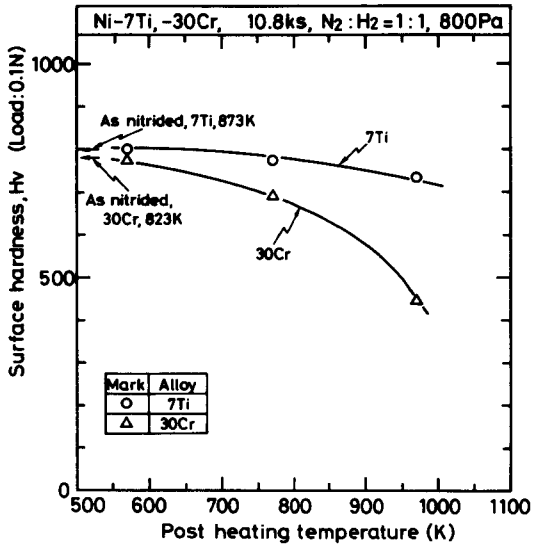



Fig.3.40 Effect of post heating temperature on surface hardness

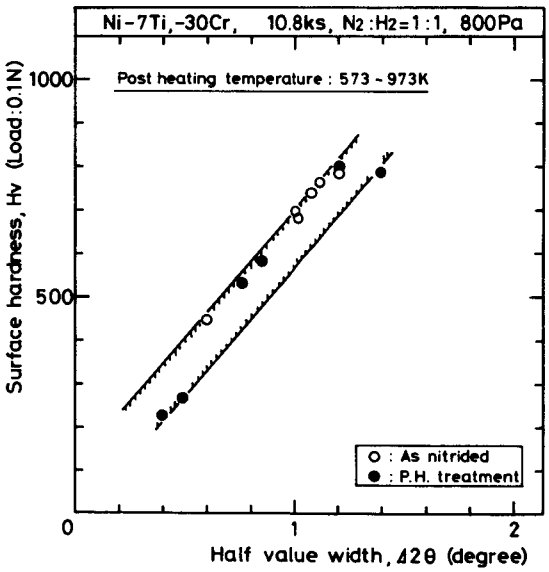



Fig.3.41 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction peak of matrix of nitrided layer for post heating temperature from 573 to 973K

幅と表面硬さにはよい相関性が得られており、半値幅の減少とともに表面硬さは減少した。さらに、窒化温度に対する窒化層マトリックスおよび表面硬さの変化と後熱処理に対する両者の変化はよく一致しており、このことから、窒化層マトリックス中の窒化物の形成に伴う格子歪によって表面硬化し、この格子歪で表面硬化が説明できることがわかる。

### ３．５．２　窒化硬化機構のモデル化

これまで述べてきたように、Ni合金の表面硬化は、窒化層中に形成した微細粒子や窒化物による窒化層マトリックス中での格子歪によることが明らかとなった。

このように、窒化層中に形成される微細粒子がマトリックスに大きな格子歪をともなって形成する場合、これら微細粒子はマトリックスと整合性をもつＧ．Ｐ．の様な準安定相として、または非常に微細な安定相として形成されるといわれている[56]。しかし、３．３節のＴＥＭによる組織観察や試験片表面のＸ線回折結果からはは、表面硬さの低下する高温側で形成される粒子が安定相（窒化物）である事はわかったものの、高い格子歪を示した低温側の微細粒子が安定相かＧ．Ｐ．かは明らかにできなかった。このような場合、窒化物が安定相かまたはＧ．Ｐ．かの区別は窒化物の析出している窒化層マトリックスの格子定数の変化すなわち窒化層マトリックスの回折線の位置変化を測定することで判断できると言われている[57,58]。

例えばNi-7Tiについて考えると、窒化によって母材の Ni-Ti固溶体からTi窒化物(TiN) が安定相として析出するときは、窒化層マトリックス中に固溶しているTi量は母材中の固溶量に比べ相対的に減少することになる。このため、窒化層マトリックスの組成は Ni-Ti固溶体から純Niへ近づくことになり、母材よりも格子定数が小さくなる。したがってこの場合には窒化層マトリックスの回折線は母材の回折線よりも高角度側に

生じる。

これに対して、まず窒化で Ni-Ti合金中に Ni-Ti-Nの過飽和固溶体が形成した場合、過飽和に固溶した窒素のために窒化層マトリックスの格子は膨張する。そして、この過飽和固溶体中にG．P．が形成された場合には、窒化層マトリックスの格子定数は変化しないと言われている。このため窒化によって窒化層中に合金元素と窒素からなるG．P．が形成された場合、窒化層マトリックスの格子は母材よりも膨張すると考えられる。そしてまたこの場合、G．P．がマトリックスと整合性を保っているために、マトリックス中には大きな格子歪が形成されることになる。このことは、窒化したMo-Ti , Fe-Ti , -Cr , -V, -Mo 合金では窒化層マトリックスの格子膨張が認められており、G．P．が形成されていることが確認されている[58~60]。

実際に、Fig.3.21～25に示したＰＩＮ処理後のＸ線回折結果では、高い表面硬さを示した温度では、窒化層マトリックスの回折線は母材よりも低角度側にあり、硬化の程度の低い高温側では、母材よりも高角度側に位置していた。

したがって、Ni２元合金のＰＩＮ処理による表面硬化は、マトリックスと整合性を保ったG．P．の形成による窒化層マトリックス中での格子歪によるものであると考えられた。しかし、本研究で得られた電子線の回折データからはその構造を明らかにはできなかった。次に、高温側で硬化の程度が低い原因は、窒化物がマトリックスと整合性をもたない粗大な安定相として形成されたためにマトリックス中の不均一歪が小さかったためである。

さらにNi-7Tiおよび30Crについて、窒化層マトリックスの(220) 面の回折線を用いて各窒化温度での窒化層マトリックスの格子定数の変化を求めたところ、それぞれFig.3.42のようになる。図中の破線は母材の格子定数で、窒化温度に対する変化はない。各合金の窒化層マトリックス

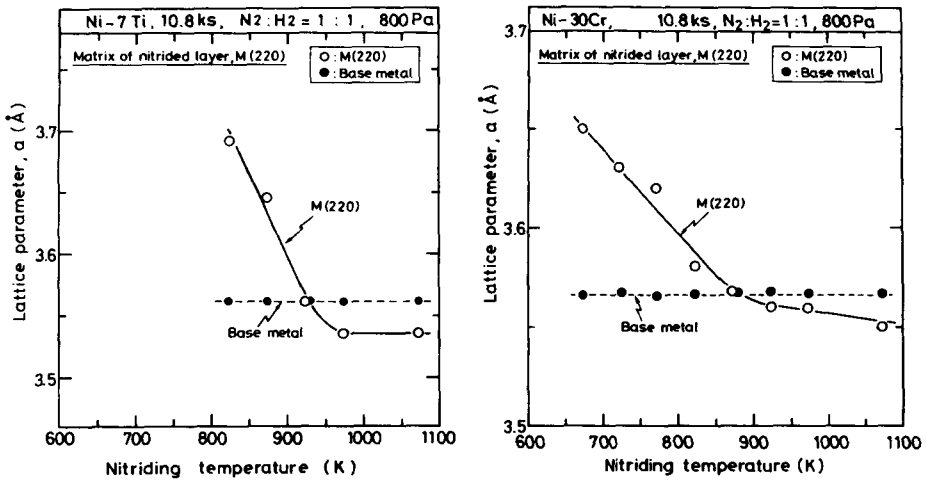



Fig.3.42 Effect of nitriding temperature on lattice constant (220), (a) Ni-7Ti, (b) Ni-30Cr

の格子定数は窒化温度の上昇と共に減少していた。また窒化層マトリックスおよび母材の格子定数の一致している温度は7Ti で923K, 30Crでは873Kとなり、これは表面硬さの低下しはじめる温度と一致していた。このように低温側では窒化物はG．P．として形成されマトリックスと整合歪を形成するが、窒化温度の上昇と共に安定相として形成されるようになりマトリックス中の格子歪が減少し、硬化の程度が低くなったものである。

以上のことをまとめると、ＴＥＭおよびX線回折を用いて明らかにしたNi２元合金の窒化硬化機構は模式的にFig.3.43のように表される。これまでの報告で、Ni合金の窒化層の形成は、その初期段階は表面反応支配となり、ごく薄い表面反応層が形成されその後窒素の合金内部への拡散によって内部窒化層が形成される(Fig.3.43(a))。

この時形成される窒化物は、窒化温度によって異なる形態をとる。まず窒化温度が低い場合(Fig.3.43(b))、窒化物はG．P．として形成され

る。このため窒化層マトリックスの格子は膨張し、かつマトリックス中には大きな格子歪を生じる。この大きな格子歪のために高い硬さを示した。これに対して、窒化温度が高い場合(Fig.3.43(c))、窒化物はマトリックスと整合性をもたない粗大な安定相として形成されたために窒化層マトリックス中の格子歪が小さく、このため硬化の程度は低くなったものである。

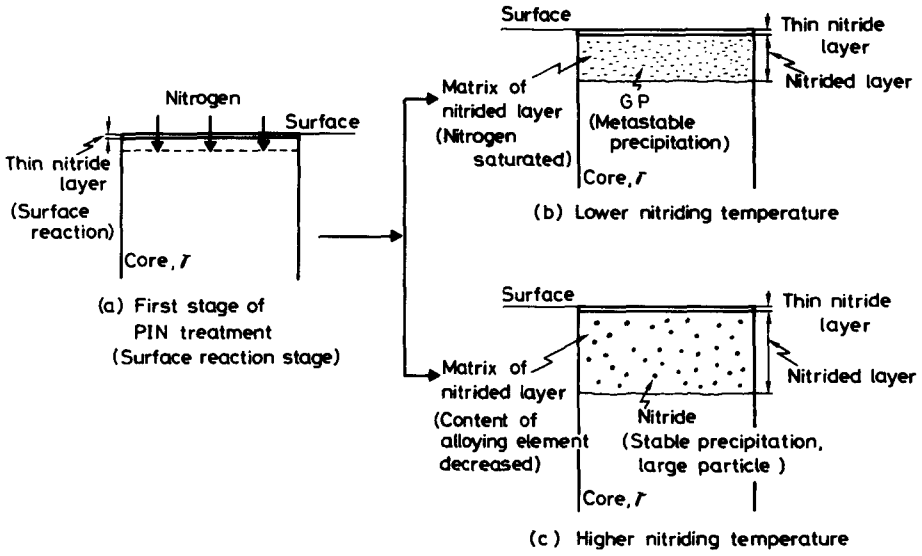



Fig.3.43 Schematic illustration which shows the structure of nitrided layer and hardening mechanism of Ni alloys at different nitriding stage of PIN process

## ３．６　結　言

Niに対して各種窒化物生成元素をそれぞれ単独に固溶限まで添加した試作Ni２元合金にＰＩＮ処理を行ない、Ni合金の窒化硬化に有効な合金元素の種類およびその有効添加量を明らかにした。さらに、これらNi２元合金の表面硬化機構および窒化層形成機構についても検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

（１）　Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Cr,Mo,Mn,Fe,Al およびSiをそれぞれ単独に添加したNi２元合金はＰＩＮ処理によっていずれも表面硬化した。その表面硬さは、合金元素の種類およびその合金量、さらには窒化温度によって異なっていた。各合金系での最高硬さは合金量が最も多い場合に認められた。Hv500 以上の高い表面硬さの得られた合金はTi,V,Nb およびCr添加合金で、窒化温度が850K前後でそれぞれ最高表面硬さを示した。これに対して、Zr,Hf,Ta,Al,Si,Mo,FeおよびMn添加合金では、表面硬さへの窒化温度の影響は小さく、固溶限まで添加してもHv400 以下であった。　さらに、表面硬さは合金量の増加とともにほぼ直線的に増加し、各合金の合金量に対する表面硬さの平均増加率は周期率表の族分類では次のようになった。

ⅣA (Ti,Zr,Hf)＞ⅤA (V,Nb,Ta) ＞{ ⅢB Al, ⅥA (Cr,Mo),ⅣB (Si)} ＞{ ⅦA (Mn), Ⅷ(Fe)}

これらの合金のうち、Ni合金の表面硬化に対して特に有効な合金元素は、表面硬さの増加率が大きくかつNiへの固溶限の大きなTi,V,Nb およびCrであり、それらの有効添加量はTiで4wt%、V, Nb およびCrでそれぞれ10wt% 以上であることがわかった。

（２）　ＰＩＮ処理後の試験片断面で窒化層の認められた合金は、TiおよびNb添加合金の合金量が4wt%以上、V およびCr添加合金の10wt% およびMn添加合金の30wt% 以上の場合のみで、その他の合金では窒化層は認められず、試験片表面近傍の粒界が観察されたのみであった。これら合

金の窒化層の成長は、窒化時間が1.8ks 以下の窒化初期では一次則に従い、グロー中の窒素と試験片表面原子の直接反応による表面反応支配によって窒化層が形成されることがわかった。しかし、窒化時間が1.8ks 以上の長時間側では窒化層の形成はほぼ放物線則に従い、窒素の拡散によって窒化層が成長していくことがわかった。さらに窒化層厚さの増加に対する各合金元素の効果はTi＞Nb＞V ＞Crの順となり、厚い窒化層を得るためにはTiが最も効果的であることがわかった。

（3） Wagnerの内部酸化の解析を利用して、窒化時間が3.6ks 以上でのNi-Cr 合金の窒素の透過能（$N_N^{(s)} D_N$）を求めた。$N_N^{(s)} D_N$ は、合金量および窒化温度とともに増加する傾向を示した。さらに、合金量零、すなわち純Niの$N_N^{(s)} D_N$ の活性化エネルギを外挿によって求めたところ、約42kJ/molとなった。

（4） 窒化層の認められた合金について、窒化層中での窒素および各合金元素の濃度分布を測定したところ、窒化層中には窒素のみが濃化しており、各合金元素およびNiの濃度分布は窒化層中と母材中ではほとんど変化していなかった。さらに、これら窒化層のＴＥＭ観察では、窒化層中には各合金の窒化物が析出しており、このことから、Ni合金の窒化層は窒化物の分散析出層，いわゆる内部窒化層であることがわかった。

（5） ＰＩＮ処理後の試験片表面のＸ線回折の結果、Zr,Hf,TaおよびSi添加合金を除いて、いずれも、各合金元素の窒化物が認められた。また、高い表面硬さを示したTi,V,Nb およびCr添加合金では、いずれも窒化物および窒化層マトリックスの回折線はブロードとなり、この窒化層マトリックスの回折線の幅と表面硬さの間にはよい相関性があることがわかった。またこれら合金系では、窒化温度の低下および合金量の増加とともに窒化層マトリックスの回折線の幅は増加していた。窒化温度に対する回折線の幅の変化はCr＞V ＞Nb＞Tiとなり、これは窒化温度に対する表面硬さの減少する傾向と一致していた。さらに、合金量に対する

回折線の幅の増加率はTi＞Nb＞V ＞Crとなり、これは表面硬さの増加に対する合金元素の効果と一致していた。以上のことから、ＰＩＮ処理でのNi合金の表面硬化は窒化層中に析出した窒化物による窒化層マトリックスの格子歪によることがわかった。さらにこの格子歪を増加させる合金が硬さを増加させ、また格子歪は合金量とともに増加することがわかった。

（６）　窒化層のＴＥＭ観察およびＸ線回折結果から、窒化温度が低いまたは高い表面硬さを示した場合、窒化層中には合金元素と窒素からなるＧ．Ｐ．として形成され、このためマトリックス中には大きな格子歪を形成することがわかった。さらに高温側での表面硬さの低下は、窒化物がマトリックスと整合性をもたない粗大な安定相となったためマトリックス中の格子歪は小さく硬さが低下したことがわかった。

# 第４章 合金元素複合添加による窒化硬化特性の改善

## ４．１ 緒 言

第３章では、純金属のままでは窒化処理で硬化しないNiでも、適当な窒化物生成元素を添加し、合金化してＰＩＮ処理することで表面硬化が可能であり、硬さがHv500 ～800 で厚さが数μm の窒化硬化層が得られたこと、表面硬化に特に有効な合金元素はTi,V,Nb およびCrであることを明らかにした。これらの結果を利用して、本章では、窒化処理を行なったNi合金の表面硬さおよび硬化層厚さの増加をはかるために、Ni２元合金の表面硬化状況をもとにして、Ni２元合金にさらに第２の窒化物生成元素を添加したNi３元合金を試作した。そしてプラズマイオン窒化処理を行なうことで表面硬さおよび硬化層厚さの増加に及ぼす第２添加元素の影響について検討した。

## ４．２ 使用材料および実験方法

### ４．２．１ 使用材料

第３章のNi２元合金に対する検討結果に基づいて、Ni３元合金の基本合金として次の２種類を選んだ。すなわち，高い表面硬さおよび厚い窒化層を形成していたNi-7Tiおよび窒化層厚さは薄いものの高い表面硬さを示し、かつ実用Ni合金の基本組成であるNi-Cr 系合金の Ni-20Crである。そしてこれらの合金にさらに第２の窒化物生成元素（以後第３元素と呼ぶ）として、Ti,V,Nb,Ta,Cr,Moもしくは Alをそれぞれ単独に約 2～3wt%添加したNi３元合金を試作した（それぞれ7Ti-X 系，および20Cr-X系と呼ぶ）。各合金は、高周波溶解（アルゴン雰囲気）によって鋳造し

たあと、熱間鍛造(1273K) を行ない，1173K ×0.9ks で焼なましを行なった。Table 4.1 に試作Ni３元合金の化学成分および焼なまし後の母材硬さを示す。いずれの合金も、第３元素の添加により基本合金よりも母材硬さがHv20～100 程度（一部7Ti-3Al ではHv200 ）の増加が認められた。また、試験片寸法は縦20×横10×厚さ 3mmとし、窒化処理前にエメリー紙の1200番まで研摩したのち、アセトンで超音波洗浄を行なった。

Table 4.1 Chemical compositions of Ni ternary alloys

| Alloy | X | Chemical composition (wt%) | | | | | | | | Hardness*) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ti | V | Nb | Ta | Cr | Mo | Al | Ni | |
| Ni-7Ti-X | – | 7.19 | – | – | – | – | – | – | bal. | 180 |
| | 2V | 7.33 | 2.02 | – | – | – | – | – | bal. | 220 |
| | 2Nb | 7.08 | – | 2.04 | – | – | – | – | bal. | 230 |
| | 2Ta | 7.69 | – | – | 1.92 | – | – | – | bal. | 210 |
| | 2Cr | 6.99 | – | – | – | 1.94 | – | – | bal. | 250 |
| | 2Mo | 7.19 | – | – | – | – | 1.95 | – | bal. | 220 |
| | 3Al | 6.94 | – | – | – | – | – | 2.72 | bal. | 380 |
| Ni-20Cr-X | – | – | – | – | – | 20.54 | – | – | bal. | 150 |
| | 2Ti | 2.00 | – | – | – | 19.05 | – | – | bal. | 170 |
| | 2V | – | 1.94 | – | – | 19.75 | – | – | bal. | 170 |
| | 2Nb | – | – | 1.68 | – | 19.50 | – | – | bal. | 180 |
| | 2Ta | – | – | – | 2.09 | 21.59 | – | – | bal. | 170 |
| | 2Mo | – | – | – | – | 20.51 | 1.99 | – | bal. | 160 |
| | 2Al | – | – | – | – | 20.40 | – | 1.64 | bal. | 170 |

*) : Vickers hardness after annealing

## ４．２．２　実験方法

ＰＩＮ処理装置およびその処理方法は２．３節と同様である。すなわち反応ガスには窒素と水素の混合ガスを用い、ガス体積比は$N_2$ ：$H_2$ ＝１：１，ガス圧を800Pa とした。すでに第３章で述べたように、明瞭な窒化硬化を示した試作Ni２元合金では、ＰＩＮ処理後の表面硬さには窒化温度依存性が認められ、合金系によらずいずれも窒化温度が823 ～923Kで最高硬さを示した。このため、Ni３元合金の場合も、窒化温度を773 から1073K まで変化させて窒化処理を行なった。窒化時間は3.6 から32.4ksと変化させた。各試験片はＰＩＮ処理後、マイクロビカース硬さ計による表面硬さ測定（荷重：0.1N），試験片断面組織観察，窒化層

のＴＥＭ観察，ＥＰＭＡ分析および試験片表面のＸ線回折を行なった。なお、断面組織観察には 10%しゅう酸水溶液での電解腐食を用いた。Ｘ線回折にはディフラクトメータを用い、管電圧40kV，管電流20mA，湾曲単結晶（グラファイト）で単色化された CuKα線を用いた。またＴＥＭ観察用試験片は、Ni２元合金と同様に窒化処理後の試験片を裏面より約 100 μm 程度の厚さまでエメリー紙による機械研磨後、 23%過塩素酸＋77% 酢酸の電解液で同じく裏面よりジェット研磨することで作成した。

## ４．３　窒化硬化特性に及ぼす第３元素の影響

### ４．３．１　窒化処理後の試験片表面硬さ

Fig.4.1(a)および(b) に、7Ti-X 系および20Cr-X系３元合金の窒化温度を 773～1073K と変化させたときの表面硬さの変化を、それぞれの基本２元合金の表面硬さの変化とともに示す。また図中には窒化処理後の

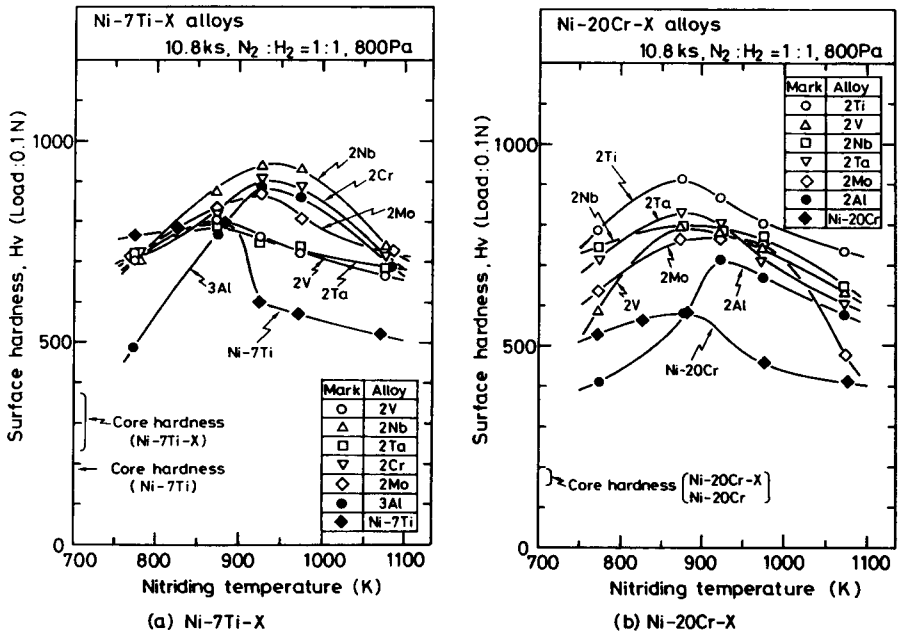



Fig.4.1 Relation between nitriding temperature and surface hardness for Ni ternary alloys, (a) Ni-7Ti-X, (b) Ni-20Cr-X

母材硬さ(Core hardness) も示したが、窒化処理による母材硬さの変化は認められなかった。まず 7Ti-X系についてみると、いずれの合金も、表面硬さの窒化温度依存性が明瞭に認められた。その最高硬さは、2Vおよび2Ta では873Kで認められ、基本合金の7Ti と同様のHv800 程度であるが、2Nb,2Cr,2Mo および3Al では7Ti よりも約50K 程度高い923Kで認められ、最高硬さはHv850 ～950 であり、いずれも7Ti よりも高い値を示した。さらに各合金は973K以上の高温側では7Ti よりもHv200 ～350 も高い値を示した。

次に、20Cr-X系では、表面硬さは第３元素の添加により、2Al の一部の温度を除いて、いずれの温度でも20Crより増加した。また、表面硬さには窒化温度依存性があり、最高硬さは20Crの場合よりも少し高い873～973Kで認められ、2Ti でHv900,2V,2Nb,2Taおよび2Mo でHv750 ～850, 2Al でHv700 であり、20CrのHv550 に比べ非常に高い値を示した。
この様にNi２元合金に新たに第３元素を添加することで表面硬さをさらに増加できることがわかった。また、これらの合金でも、表面硬さの窒化温度依存性を示したが、この理由は第３章で述べたように次の様に説明される。すなわち、低温側で硬さの低い理由は、この温度域では形成される窒化層厚さが薄く、表面硬さを測定した場合、窒化層直下の軟らかい母材の影響を受け、低い値として測定されたためである。20Cr-2Alの低温度側で表面硬さが低い原因も、これらの温度で形成された窒化層が基本合金の20Crより薄かったためである。また逆に高温度側において硬さの低下する現象は、窒化層中に析出している窒化物の粗大化によって格子歪が減少したためである。後述するように窒化処理後の試験片表面のＸ線回折結果がこのことを示していた。

### ４．３．２　プラズマイオン窒化後の表面硬さの推定

ここでは、３．３節で求めた窒化温度873Kの時の各合金元素単独の表

面硬さ増加率を利用して、Ni３元合金のＰＩＮ処理後の試験片表面硬さの推定を次のように行なった。まず各合金の合金量に対する表面硬さ増加率（ΔHv/wt%）は次の様になった。

Zr:260, Hf:105, Ti:100, Nb:50, V:40, Ta:30, Al:25, Cr:20,
Si:15, Mo:10, Fe:7, Mn:4

ここで、合金量に対する各数値は、その合金元素を1wt%添加して、873KでＰＩＮ処理したときの表面硬さの増加量を示す。次に、各合金元素がＰＩＮ処理後の表面硬さの増加に独立的にかつ加算的に作用するものと仮定して、ＰＩＮ処理後の表面硬さを推定した。例えば、7Ti-X 系合金の7Ti-2Nb のＰＩＮ処理後の表面硬さを、TiおよびNbの合金量7.08および2.04wt% と各合金の硬さ増加率100 および50を基に次の様に求めた。

$$\text{表面硬さ} = 100\times7.08 + 50\times2.04 + 130 = 940$$

ここで、130 はＰＩＮ処理後の純Niの表面硬さである。このようにして求めた各Ni３元合金の表面硬さの推定値と実測値の比較を行なった。その結果をFig.4.2 に示す。また、図中の破線は表面硬さの推定値と実測値の一致している線，実線は硬さ測定の実測値から考慮した、実測値のバラツキの範囲（±15% ）である。一部20Cr-X系のTiおよびTa添加合金では推定値の範囲よりも実測値がやや高くなっているが、他の合金ではほぼ一致していた。このため、各合金元素単独の表面硬さの増加量をそれぞれ加えることで、窒化処理後の表面硬さの推定がほぼ可能なことがわかる。さらに、各合金元素の表面硬さの増加率を利用して、Ni合金のＰＩＮ処理後の表面硬さの推定式を次のように求めた。

$$(Hvs)_E = 260[Zr]+105[Hf]+100[Ti]+50[Nb]+40[V]+30[Ta]+25[Al] +20[Cr]+15[Si]+10[Mo]+7[Fe]+4[Mn]+130 \quad (\pm 15\%) \qquad ----(4.1)$$

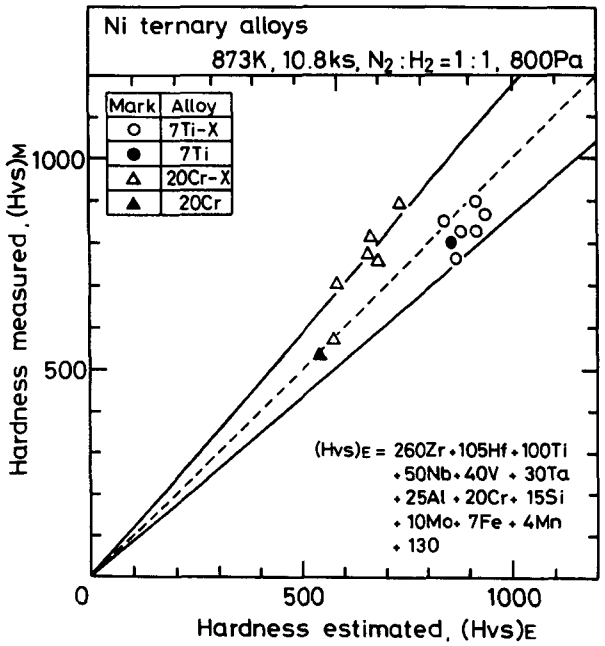



Fig.4.2 Relation between estimated hardness $(Hvs)_E$ and measured hardness $(Hvs)_M$ for Ni ternary alloys

ただし、(4.1) 式中の［元素記号］は、それぞれの合金元素の添加量(wt%) であり、また130 はＰＩＮ処理後の純Niの表面硬さ、また±15%は硬さ測定の実測値から考慮した、実測値のバラツキの範囲である。なお(4.1) 式は、窒化処理条件が873K,10.8ks , $N_2$ ：$H_2$ ＝１：１, 800Pa においてのみ成立するものである。

### ４．３．３　窒化層形成に及ぼす第３元素の影響

ＰＩＮ処理後の試験片の断面組織観察の結果、各Ni３元合金で窒化層が認められた。Fig.4.3 に各合金系のうち代表的な7Ti-2Nb および20Cr-2Tiの窒化温度873K処理後の断面組織を示す。いずれの合金系も、それぞれの母合金と同様な窒化層が形成されていた。7Ti-2Nb では、窒化層は単層で窒化層厚さは約16$\mu$m となり、また、Alの添加を除き他の合金

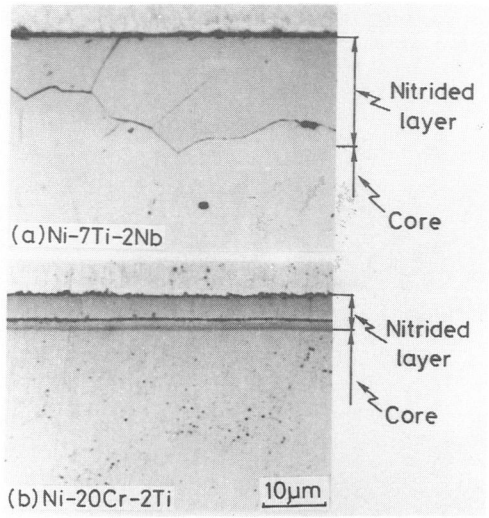



Fig.4.3 Microstructure of crosssection of ternary alloys after PIN treatment at 873K, (a) Ni-7Ti-X, (b) Ni-20Cr-X

元素では約13～14μm となり、7Ti の12μm から増加した。次に、20Cr-2Tiでは窒化層は２層で窒化層厚さは約 4～ 5μm で、他の合金元素もAlの添加を除き20Crと同程度か若干増加した程度であった。また、各３元合金の窒化時間および窒化温度に対する窒化層厚さの変化は基本２元合金と同様で、ＰＩＮ処理初期段階では表面反応支配となりその後拡散支配となった。以上のことから、Ni２元合金にさらに窒化物生成元素を添加することで、適当な窒化処理条件では、基本２元合金の特性を損なうことなく表面硬さとともに窒化層厚さも増加できることがわかった。

次に、Fig.4.4 にこれらの合金での試験片断面での窒素および各合金元素のＥＰＭＡ分析結果を示す。図中のＳＥＭ像は10％しゅう酸水溶液で電解腐食を行なったもので、ＥＰＭＡ分析は無腐食面で行なった。なお試験片表面を保護するために試験片にはCuメッキを行なった。これらの合金においても、窒素は窒化層中にのみ濃化していることが確認された。窒化層中の窒素の分布は、基本２元合金である 7Tiや20Crと同様で

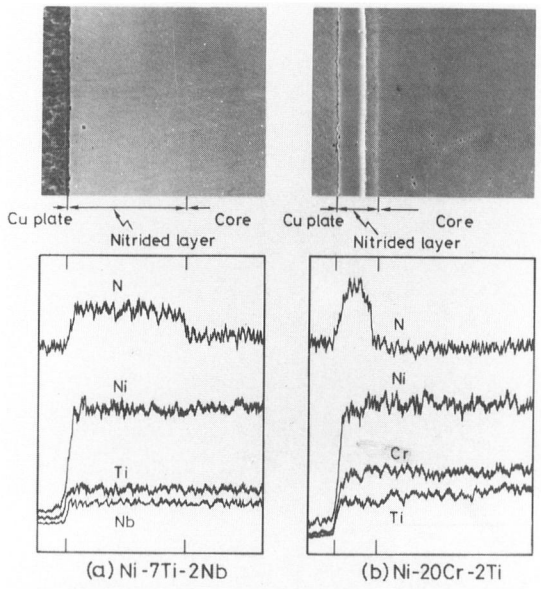



Fig.4.4 EPMA analysis of the crosssection of nitrided layer after PIN treatment at 873K
(a) Ni-7Ti-2Nb, (b) Ni-20Cr-2Ti

7Ti-2Nb では窒化層中でほぼ一定であるのに対して、20Cr-2Tiでは窒化層の表層で富化しており内層では減少した。しかし、Niや合金元素であるTi,Cr,およびNbの濃度分布は窒化層と母材とを比較してもほとんど変化していなかった。

また、窒化鉄 ($Fe_4N$)を標準試料としてこれら合金の試験片表面の窒素量を推定したところ、各合金の窒素量はTable 4.2 の様になった。このように7Ti-2Nb および20Cr-2Tiの窒素量は基本合金の7Ti および20Crに比べ増加しており、また、他の３元合金でもこのような傾向は認められており、いずれの３元合金も基本合金の２元合金に比べ窒素量が増加していることが認められた。

Table 4.2 Nitrogen content of Ni-7Ti-2Nb, -20Cr-2Ti, -7Ti and -20Cr alloys after PIN treatment at 873K

| Alloys | Nitrogen content (wt%)*) |
|---|---|
| 7Ti | 3.8 |
| 7Ti-2Nb | 4.1 |
| 20Cr | 4.5 |
| 20Cr-2Ti | 5.2 |

*) : Nitriding temp. at 873K

## ４．４　窒化硬化機構に及ぼす第３元素の影響

### ４．４．１　透過型電子顕微鏡による窒化層微細構造の観察

Ni３元合金についても、窒化層の微細構造を透過型電子顕微鏡を用いて検討した。Fig.4.5(a),(b)および(c) に、7Ti-2Nb の873,1073K 処理および20Cr-2Tiの873K処理後の窒化層のＴＥＭ観察結果を示す。Ni３元合金の場合にも、３．３節のNi２元合金と同様に窒化層中には微細な粒子が認められた。回折斑点からはマトリックスの Ni(γ) および窒化物として7Ti-2Nb ではTiN, 20Cr-2Ti ではCrN が認められた。また、第３元素の窒化物は認められなかった。これらの窒化物もマトリックスと同じ方位関係で析出しており、このため二重回折斑点となり複雑な形状をしていた。これらのことから、Ni３元合金でも窒化層は合金元素の窒化物からなる化合物層ではなく、Ni２元合金と同様に窒素が試験片表面から内部へ拡散し、合金元素の窒化物を形成した内部窒化層であることがわかる。　各窒化物は、析出密度および粒径が、873Kでは7Ti-2Nb では $8\times10^{22}/m^3$ および6nm , 20Cr-2Tiでは6 $\times10^{22}/m^3$ および7nm で円盤状に、また1073K では、それぞれ $4\times10^{22}/m^3$ および10nm, $2\times10^{22}/m^3$ および12nmで球状に観察され、窒化温度の上昇とともに窒化物は粗大化し、かつ析出密度も低下していた。

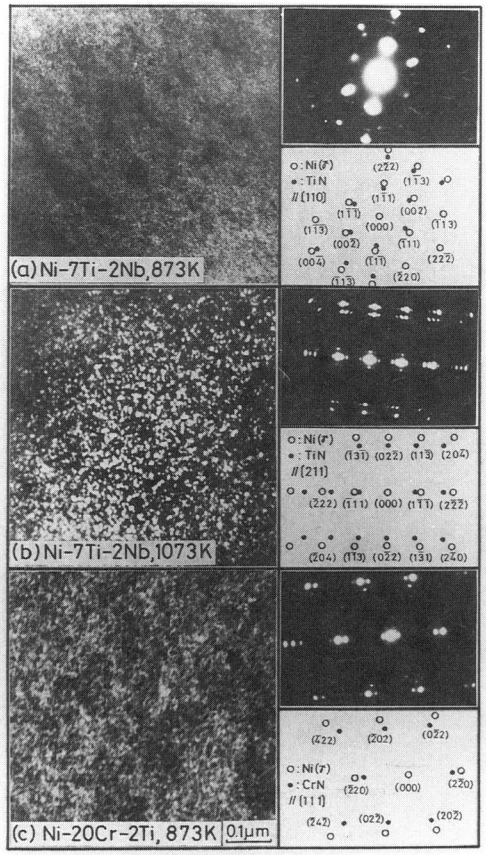



Fig.4.5 Electron micrograph and diffraction pattern of nitrided layers, (a) Ni-7Ti-2Nb, 873K, (b) Ni-7Ti-2Nb, 1073K, (c) Ni-20Cr-2Ti, 873K

ここで、Ni２元合金では、窒化層中に析出している窒化物の析出密度およびその粒径と硬化の程度の間には密接な関係があり、析出密度が大きくかつ粒径が小さいほど高い表面硬さを示したことを述べた。また、高い表面硬さを示した窒化温度では窒化物はマトリックスと整合性を持つＧ．Ｐ．状の粒子として微細に密に形成され、窒化層マトリックス中に高い格子歪を形成したために大きく硬化し、硬さの低い高温側では窒化物はマトリックスと整合性のない粗大で析出密度の低い平衡析出物として形成されたためマトリックス中の格子歪が小さくあまり硬化しなか

ったことを説明した。

このため、基本２元合金と３元合金の窒化物の析出密度および粒径を比較すると、Table 4.3 となる。各基本２元合金では、析出密度および

Table 4.3 Nitride particle density and size of Ni-7Ti-2Nb, -20Cr-2Ti, -7Ti and -20Cr alloys

| Alloys | Nitriding temp.(K) | Particle density ($/m^3$) | Particle size (nm) |
|---|---|---|---|
| 7Ti | 873 | $4.5 \times 10^{22}$ | 9 |
| | 1073 | $2.5 \times 10^{22}$ | 12 |
| 7Ti-2Nb | 873 | $8 \times 10^{22}$ | 6 |
| | 1073 | $4 \times 10^{22}$ | 10 |
| 20Cr | 873 | $1.5 \times 10^{22}$ | 11 |
| | 1073 | $0.8 \times 10^{22}$ | 16 |
| 20Cr-2Ti | 873 | $6 \times 10^{22}$ | 7 |
| | 1073 | $2 \times 10^{22}$ | 12 |

粒径が、873Kでは7Ti で$4.5 \times 10^{22}/m^3$ および9nm , 20Crでは$1.5 \times 10^{22}/m^3$ および11nmで、1073K ではそれぞれ$2.5 \times 10^{22}/m^3$ および12nm, $0.8 \times 10^{22}/m^3$ および16nmであるが、３元合金は、7Ti-2Nb および20Cr-2Tiで、それぞれ873Kは$8 \times 10^{22}/m^3$ , 6nm および$6 \times 10^{22}/m^3$ , 7nm , 1073K は$4 \times 10^{22}/m^3$ , 10nmおよび$2 \times 10^{22}/m^3$ , 12nmとなり、３元合金が基本合金の２元合金に比べ同窒化温度でも析出密度が大きくかつ粒径が小さかった。すなわち、第３元素の添加は窒化物を微細化しさらに析出密度を増加させる効果があることがわかる。

このように第３元素の添加によって窒化物の粒径および析出密度に変化を生じたが、これは窒化層中での第３元素の存在形態に関係していると考えられ、これらは次のような形で存在している可能性がある。

①：単独の窒化物または準安定窒化物，

②：基本合金の窒化物中の合金元素と一部置き替わる（複窒化物），

③：窒化物を作らず、マトリックス中へ固溶している

一般に窒化物の形成のしやすさは、同一窒化処理条件の下では各合金元素の窒化物の生成自由エネルギに左右される。しかし、本実験では、窒化層中のＴＥＭ観察による電子線回折斑点や、試験片表面からのＸ線回折結果からは第３元素の窒化物は認められておらず①の可能性は小さい。また、電子線回折の窒化物の斑点の位置や、Ｘ線回折での窒化物の回折線の位置には誤差の範囲でしか変化がなく、②の複窒化物形成の可能性も小さいと考えられる。

このため、第３元素は窒化物を作らず、マトリックス中へ固溶した状態である可能性が高いと考えられた。このように第３元素が窒化層中に固溶したままの状態になっている場合、合金中の主要合金元素（第２元素）の固溶限が相対的に減少し、結果として第２元素の窒化物数が増加したと考えられた。

### ４．４．２　Ｘ線回折法による硬化機構の考察

次に、ＰＩＮ処理後の試験片に対してＸ線回折を行ない、３元合金の窒化機構について検討した。その例として、7Ti-2Nb および20Cr-2Tiの窒化温度を 773から 1073Kと変化させた時のＸ線回折結果をFig.4.6 に示す。３元合金の場合も、すでに報告した２元合金と同様に、窒化物，窒化物の析出しているマトリックス（以下窒化層マトリックスと呼ぶ）および窒化層直下の母材からの３種類の回折線が認められた。窒化物として、それぞれの基本合金元素であるTiおよびCrの窒化物(CrN,TiN) が認められたが、第３元素の窒化物は同定されなかった。これら窒化物や窒化層マトリックスの回折線の窒化温度に対する変化も２元合金と同様で、窒化温度が低いほど各回折線はブロードで、窒化温度の上昇とともにシャープなものとなった。また窒化層マトリックスの回折線は窒化温度とともに母材の回折線の低角度側から高角度側へ移動していた。

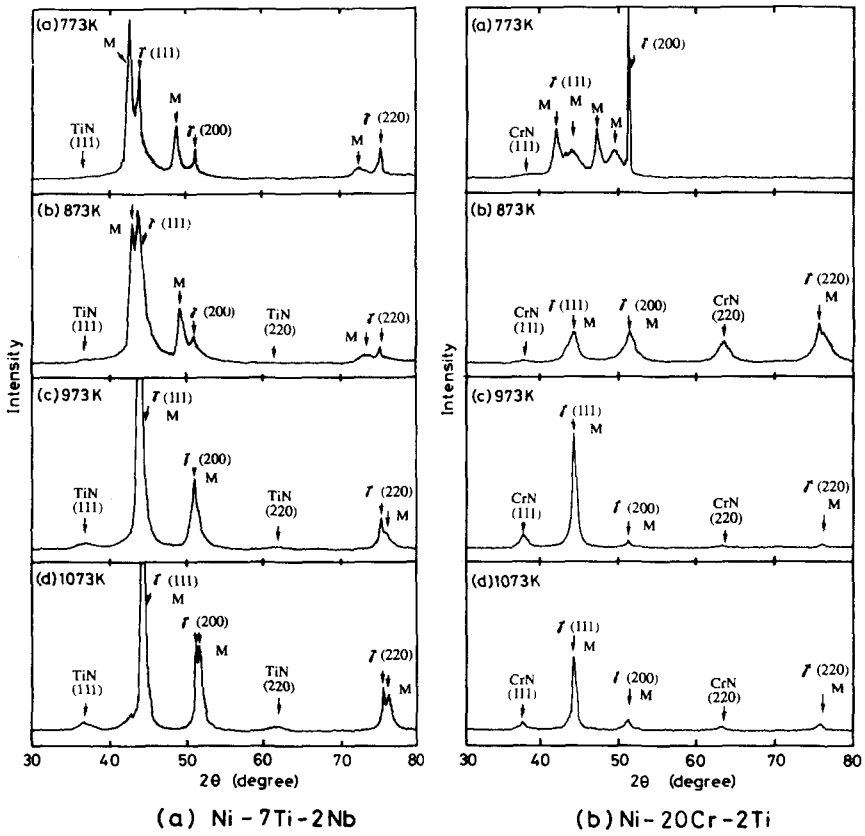



Fig.4.6 X-ray diffraction pattern of surface of specimen after PIN treatment, (a) Ni-7Ti-2Nb, (b) Ni-20Cr-2Ti

Ni２元合金のＸ線回折結果から、窒化物や窒化層マトリックスの回折線の幅の広がり（Δ２θ）と表面硬さとの間には密接な関係があり、高い表面硬さを示した合金ほどこれらの回折線はブロードとなり、窒化層マトリックス中の格子歪によって硬化したことが明らかになっている。このため、第３元素が窒化層マトリックスの半値幅および表面硬さに及ぼす影響を検討した。Fig.4.7(a)および(b) に、7Ti-X 系および20Cr-X 系合金の、窒化層マトリックスの回折線の半値幅と表面硬さの関係を示

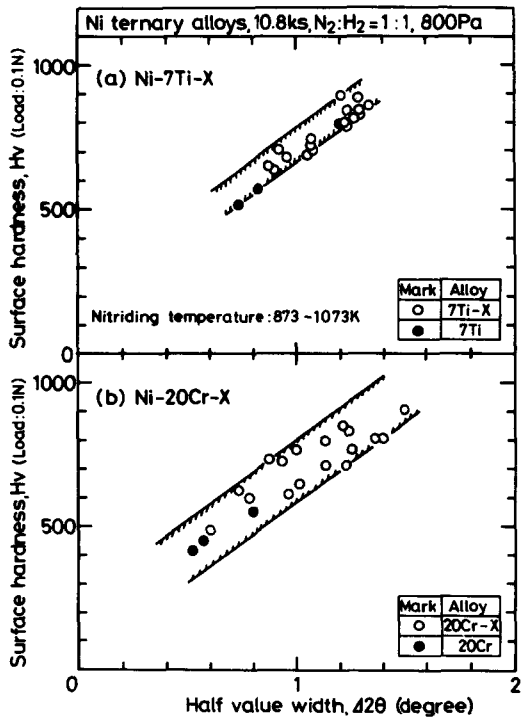



Fig.4.7 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction pattern of matrix of nitrided layer, (a) Ni-7Ti-X, (b) Ni-20Cr-X

す。図中には基本合金の7Ti および20Crの値も示す。なお。窒化層マトリックスの回折線は母材Ni( γ ) の(220) 面に対応している回折線を用いた。この図から、各合金ともに窒化層マトリックスの半値幅と表面硬さは良い相関性があり、両者は一定の範囲内で直線関係を示した。このため、これら３元合金でも、表面硬化は、G．P．や窒化物の形成にともなう窒化層マトリックス中に生じた格子歪であることがわかった。

さらに、各２元合金および３元合金について、窒化層マトリックスの回折線の半値幅と表面硬さの関係をまとめるとFig.4.8 となる。図中の破線が２元合金の窒化温度を変化させたときの窒化層マトリックスの半値幅と表面硬さの関係であり、実線が３元合金の関係である。この図か

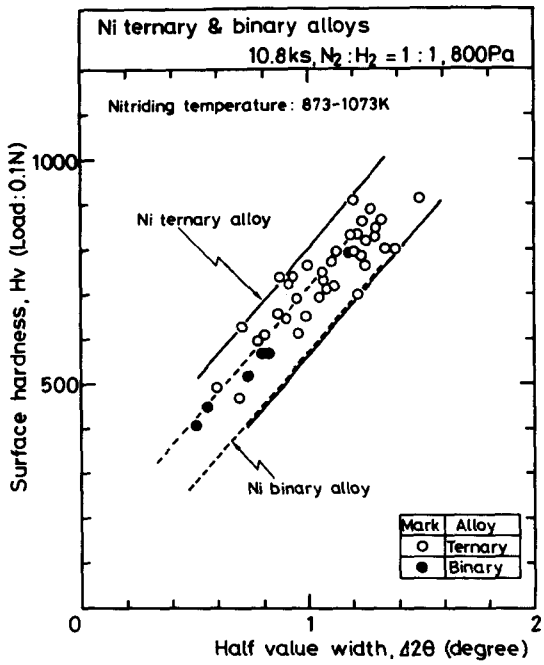



Fig.4.8 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction pattern of matrix of nitrided layer for Ni binary and ternary alloys

ら、いずれのNi３元合金でも、基本合金系および第３元素の種類に関係なく両者は、Ni２元合金の値を含む、ほぼある一定の範囲内で直線関係を示し、窒化層マトリックスの半値幅とともに表面硬さも増加する傾向にあった。各３元合金と２元合金の窒化層マトリックスの半値幅と表面硬さを比較すると、３元合金が２元合金よりも大きなΔ２θを示し、かつ高い表面硬さを示した。すなわち、第３元素は、窒化物の形成にともなう窒化層マトリックス中の格子歪を増加させる効果がある事がわかった。これは、第３元素の添加によって窒化物が微細化し、形成密度も増加したためであり、このため、２元合金よりも高い表面硬さを示し、かつ高温側の硬さ低下が小さかったと考えられた。

## ４．５　結　言

Ni-7Tiおよび，20Crを基本合金として、これらにさらに窒化物生成元素であるTi,V,Nb,Ta,Cr,MoまたはAlをそれぞれ単独に 2～3wt%添加した試作Ni３元合金にＰＩＮ処理を行ない、表面硬さおよび窒化層厚さの増加の可能性を検討した。得られた結果をまとめると次の様になる。

（１）　Ni２元合金に、さらに第３の窒化物生成元素を添加することにより、適当な窒化温度を選ぶことでNi２元合金よりも表面硬さおよび窒化層厚さを増加できることがわかった。　最高表面硬さは、いずれの合金も基本合金よりも若干高い窒化温度が 873～973Kで認められ、7Ti 系合金ではNbおよびCrの添加で、20Cr系合金ではTiおよびTaの添加でそれぞれ Hv800～900 となった。また、基本合金と同様な表面硬さの窒化温度依存性も認められ、これよりも低い窒化温度では表面硬さは温度とともに上昇し、高い窒化温度では低下した。さらに、各３元合金は２元合金に比べ高い窒化温度での硬さの低下が小さかった。

また、窒化層厚さは、7Ti 系では、Nbの添加で基本合金の1.4 倍の約16μm（ 窒化温度873K，窒化時間10.8ks）となったが、その他の合金元素では13～14μmと基本合金の7Ti と同様であった。また、20Cr系は、窒化層厚さが４～５μm と基本合金よりも若干増加した程度であった。

（２）　各合金元素の表面硬さの増加率を利用して、Ni合金のＰＩＮ処理後の表面硬さの推定式を次のように求めた。

$$(Hvs)_E = 260[Zr]+105[Hf]+100[Ti]+50[Nb]+40[V]+30[Ta]+25[Al] +20[Cr]+15[Si]+10[Mo]+7[Fe]+4[Mn]+130 \quad (\pm 15\%) \qquad ----(4.1)$$

ただし、(4.1) 式中の［元素記号］は、それぞれの合金元素の添加量(wt%) であり、また130 はＰＩＮ処理後の純Niの表面硬さ、また±15%は硬さ測定の実測値から考慮した、実測値のバラツキの範囲である。

なお(4.1) 式は、窒化処理条件が873K,10.8ks ，$N_2$ ：$H_2$ ＝１：１，

800Pa においてのみ成立するものである。

（３）　窒化層のＴＥＭ観察の結果、窒化層中には基本合金と同様に微細な粒子が形成されており、 7Ti-X系および20Cr-X系で窒化物として、それぞれTiN およびCrN が認められたが、第３元素の窒化物は同定されなかった。これら窒化物は基本合金のNi2 元合金に比べいずれも高い析出密度および小さな粒径を示した。さらに、試験片表面のＸ線回折結果でも窒化物としてそれぞれの基本合金の合金元素であるTi，Crの窒化物TiN，CrNが認められ、第３元素の窒化物は同定されなかった。

（４）　Ｘ線回折結果より、３元合金も基本合金と同様に窒化物，窒化層マトリックスおよび母材の回折線が認められた。これら窒化物および窒化層マトリックスの回折線はブロードであり、窒化物の形成に伴う窒化層マトリックス中での格子歪によって硬化したことがわかった。さらに、３元合金では基本合金に比べ窒化層マトリックスの半値幅が広がるが、これは第３元素の添加で窒化層中に形成される窒化物の粒径が小さくかつその析出密度が増加したために、窒化層マトリックス中での格子歪が増加したためであり、このため２元合金よりも高い表面硬さを示したと考えられた。

# 第５章 実用ニッケル基合金に対するプラズマイオン窒化法の適用

## ５．１ 緒 言

第３章では、窒素をわずかしか固溶せず、また安定な窒化物も形成しないNiでも、適当な窒化物生成元素を単独に添加し、Ni２元合金とすることで、ＰＩＮ処理により表面窒化硬化が可能であり、Hv500 ～800 で数μｍの硬化層が得られることを説明した。また、第４章では、Ni２元合金に対して、さらに第２の窒化物生成元素を添加し、Ni３元合金とすることで硬化層の硬さおよび厚さを改善することが可能となることを述べた。さらに、これらNi２元および３元合金の窒化硬化は、窒化層中に形成したＧ．Ｐ．状の微細な粒子や窒化物の形成による窒化層マトリックス中の格子歪によることを説明した。

これに対して、現在実用されているNi基合金では、表面改質処理として機械的性質を向上させる内部酸化法[29]や、耐熱性を向上させる溶射法等[1]は行なわれているが工業的表面硬化法は確立されておらず、硼化法が試みられているにすぎない[27]。そこで本章では、市販の各種Ni基合金に対してＰＩＮ処理を行ない、その硬化特性についてNi２元および３元合金のＰＩＮ処理結果を基に検討を行なった。

## ５．２ 使用材料および実験方法

### ５．２．１ 使用材料

市販のNi基合金の中から、耐熱合金のInconel 600, 625および713C,

Udimet 500, 耐食合金のHastelloy B, C およびG, Monelおよび磁性材料のPermalloy である。また比較のために純Niも用いた。これらの化学成分をTable 5.1 に示す。試験片形状は、縦20×横10×厚さ3mm の板状または直径10×高さ20mmの棒状とした。各試験片はＰＩＮ処理前に表面をエメリー紙の1200番まで研磨した後アセトンで脱脂を行なった。

Table 5.1 Chemical composition of commercially used Ni alloys

| Alloy | Chemical Composition (wt%) | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | Cr | Ni | Co | Mo | Nb | Ta | Fe | Ti | Al | Zr | V | Cu | W |
| Inconel 600 | 0.04 | - | 0.2 | 15.8 | bal | - | - | - | - | 7.2 | - | - | - | - | - | - |
| Inconel 625 | 0.02 | 0.2 | 0.4 | 21.6 | bal | - | 8.3 | 3.7 | | 2.6 | 0.2 | 0.1 | - | - | - | - |
| Inconel 713C | 0.12 | - | - | 12.5 | bal | - | 4.2 | 2.0 | - | 2.5 | 0.8 | 6.1 | 0.1 | - | - | - |
| Udimet 500 | 0.09 | - | - | 18.8 | bal | 16.7 | 3.5 | - | - | 0.2 | 3.0 | 3.0 | - | - | - | - |
| Hastelloy B | - | - | - | 0.01 | bal | 0.8 | 27.0 | - | - | 4.8 | - | - | - | 0.03 | - | - |
| Hastelloy C | - | - | - | 15.5 | bal | - | 16.0 | - | - | 5.5 | - | - | - | - | - | - |
| Hastelloy G | - | - | - | 22.0 | bal | - | 6.5 | 2.0 | - | 19.5 | - | - | - | - | 2.0 | 4.0 |
| Permalloy | - | - | - | - | bal | 0.1 | 4.3 | - | - | 15.5 | - | - | - | - | - | - |
| Monel | 0.06 | 0.3 | 0.3 | - | bal | - | | - | - | 0.7 | - | - | - | - | 32.1 | - |
| Pure Ni | - | - | - | - | 99.96 | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

## ５．２．２　実験方法

使用したＰＩＮ処理装置は、第３章と同様である。窒化温度を 773～1073K ，窒化時間を 3.6～32.4ksと変化させてＰＩＮ処理を行なった。ＰＩＮ処理後の各試験片について、マイクロビッカース硬さ計による表面硬さ測定，断面組織観察，ＥＰＭＡ分析，試験片表面のＸ線回折および窒化層のＴＥＭ観察を行なった。ここで、光学顕微鏡による組織観察には 10%しゅう酸水溶液の電解腐食を用い電解条件 3～5V， 5～10秒とし、走査型電子顕微鏡を用いた組織観察にはカーリング液（エチルアルコール：塩酸：蒸留水＝１：１：１の混合溶液に$CuSO_4$ を飽和させる，腐食時間５～10秒）および 10%過塩素酸＋ 90%エチルアルコール（電解腐食条件：5V，20秒，液温-10 ℃以下）を用いた。　Ｘ線回折にはディフラクトメータ法を用い、管電圧40kV，管電流20mAで湾曲単結晶モノクロメータで単色化した CuKα線を用いた。またＴＥＭ観察には３．２節で述べたNi２元合金と同様に、 23%過塩素酸＋ 77%酢酸混合液で試験片

裏面よりジェット研磨することで製作した。電解条件は15～20V , 15℃とした。

## ５．３　実用Ni合金の表面硬化状況

### ５．３．１　窒化処理後の試験片表面硬さ

Fig.5.1 に窒化温度を773 ～1073K と変化させたときの試験片表面硬さの変化を示す。なお図中には各合金の母材硬さ(Core)も示すが、今回行なった窒化温度および時間の範囲内では窒化処理の前後で母材硬さに変化はなかった。純Niや合金元素がCuであるMonel ではHv30程度のわずかな硬さ上昇が認められたが、これはイオン衝撃のため試験片表面で格子欠陥が増加したためである[61)] 。 Permalloyではを含むため表面硬化が認められたが最高硬さはHv230 程度であった。これらに対して、Ni-Cr 合金のInconel 600, 625および713C, Udimet 500およびHastelloy

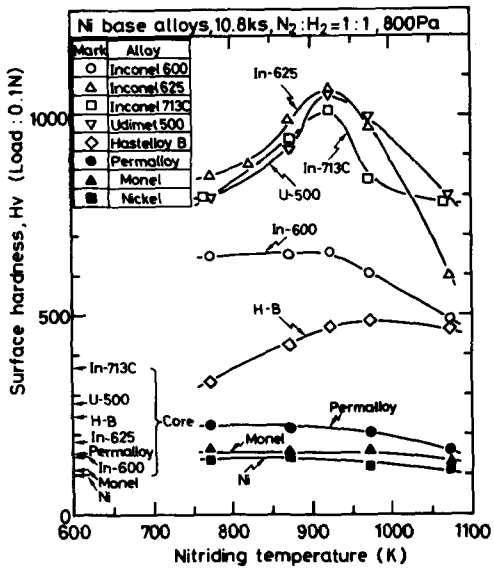



Fig.5.1 Relation between surface hardness and nitriding temperature for Ni alloys

B，C およびG はいずれも大きな表面硬化を示した。また表面硬さはNi２元および３元合金と同様にいずれも窒化温度依存性を示し、各合金の最高表面硬さは、窒化温度が950K前後で認められた。その値は Ni-Mo合金のHastelloy B でHv500 , Ni-Cr 合金のInconel 600 ではHv650 さらに、Mo,Nb,Ta,Ti およびAl等が添加されているInconel 625, 713C およびUdimet 500ではHv1000～1100に達し、Ni-Cr のなかでも窒化物生成元素の添加量の多い合金が高い硬さを示した。また、表面硬さが窒化温度依存性を示した理由は、これまで述べたように表面硬さが低温度側では窒化層厚さの影響を受けたためで、高温側では窒化層そのものの硬さ低下のためである。

### ５．３．２　窒化処理後の表面硬さの予測

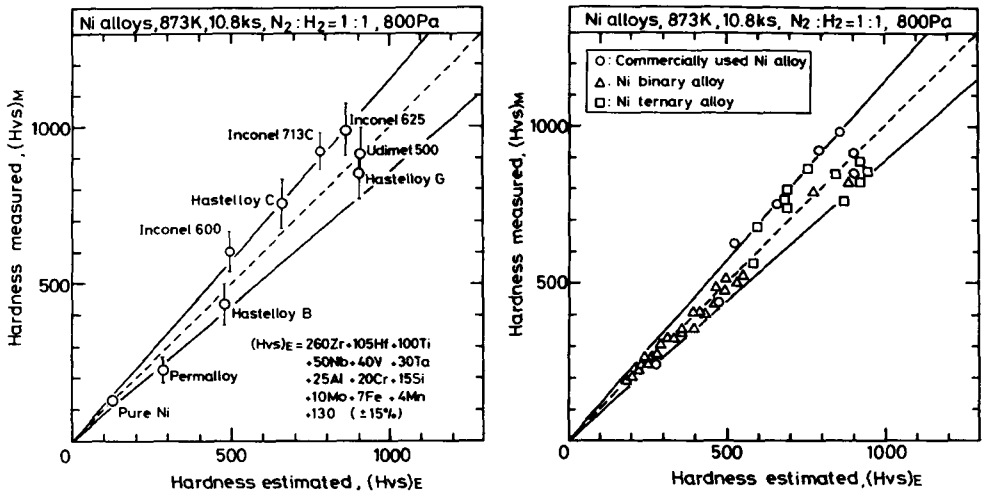
４．２節では、Ni２元および３元合金の表面硬化状況を基にして、各合金元素がＰＩＮ処理後の硬さに独立的かつ加算的に作用すると仮定して、Ni合金のＰＩＮ処理後の表面硬さを求める推定式を次のように考案した。

$$(Hvs)_E = 260[Zr]+105[Hf]+100[Ti]+50[Nb]+40[V]+30[Ta]+25[Al] +20[Cr]+15[Si]+10[Mo]+7[Fe]+4[Mn]+130 \quad (\pm 15\%) \qquad ----(4.1)$$

ただし、(4.1) 式中の [元素記号] は、それぞれの合金元素の添加量(wt%) であり、また130 はＰＩＮ処理後の純Niの表面硬さ、また±15% は硬さ測定の実測値から考慮した、実測値のバラツキの範囲である。

なお(4.1) 式は窒化処理条件が873K,10.8ks , $N_2$ ：$H_2$ ＝１：１ 800Pa においてのみ成立するものである。

この(4.1) 式を用いて、各実用Ni合金のＰＩＮ処理後の硬さを推定し、実測値と比較を行なった。その結果をFig.5.2(a)および(b) に示す。




(a) Commercially used Ni alloys　(b) Tentative & commercially used Ni alloys

Fig.5.2 Relation between hardnesses for estimated $(H_{VS})_E$ and measured $(H_{VS})_M$ for Ni alloys, (a) commercially used Ni alloys, (b) tentative Ni alloys

また図中には硬さの推定式およびNi２元および３元合金の値も示した。各合金の表面硬さは、推定式の適用範囲である873Kの値を用いた。実用合金ではInconel 600 および713Cで推定値よりも実測値がやや高くなっていたが、他の合金では比較的よく一致していた。

また、本研究で使用した各Ni合金について、表面硬さの実測値と測定値の相関係数（ｒ）を求めたところｒ＝0.963 , $r^2$ ＝0.929 であり比較的高い相関係数を示した。このため、本研究で得られた(4.1) 式によって、各種合金元素が複合添加されている実用合金のＰＩＮ処理後の硬さの推定がほぼ可能であることがわかった。

## ５．３．３　窒化処理後の断面組織

Fig.5.3(a)～(h) に、923K, 10.8ksでＰＩＮ処理後の各試験片の断面組織を示す。硬化していなかった純NiおよびMonel では窒化層は認められず、多少硬化していたPermalloy では窒化層は認められなかったもの

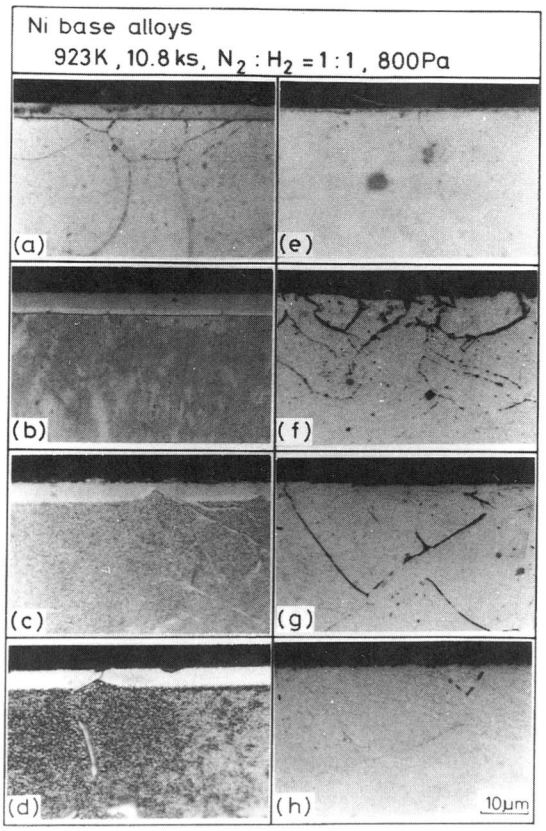



Fig.5.3 Microstructure on crosssection of Ni alloys after PIN treatment at 923K for 10,8ks
(a) Inconel 600, (b) Inconel 625, (c) Inconel 713C, (d) Udimet 500, (e) Hastelloy C, (f) Permalloy, (g) Monel, (h) Pure Ni

の試験片表面近傍の結晶粒界が強く腐食された。これに対して、高い表面硬さを示した Inconel 600, 625 および713C, Udimet 500および Hastelloy B では窒化層が認められた。これら窒化層は、Inconel 600, Udimet 500およびHastelloy B では単層であり、Inconel 625 および 713Cでは２層であった。。窒化層厚さはInconel 600, 625および713C, Udimet 500およびHastelloy B でそれぞれ3, 5, 3.5, 4および 1$\mu$m であった。またInconel 713CおよびUdimet 500では、母材合金中にMC型の

晶出物,(Ti,Mo)C と考えられる介在物が認められたが[62,63]、これら介在物は窒化層中に取り込まれており、さらに介在物直下では窒化層が形成されていない箇所も認められた。　これは介在物が試験片表面から内部への窒素拡散の障壁となったためと考えられる。

次に、窒化層の構成元素を明らかにするために、Inconel 625 および Udimet 500について、973K処理後の試験片断面での窒素と各合金元素のＥＰＭＡ分析を行なった。その結果をFig.5.4 に示す。なお試験片表面を保護するために銅メッキを施した。図中のＳＥＭ像は 10%しゅう酸水溶液で電解腐食を行なったものでＥＰＭＡは無腐食面で行なった。この結果から、実用Ni合金も窒素は窒化層中にのみ濃化しており、Niや合金

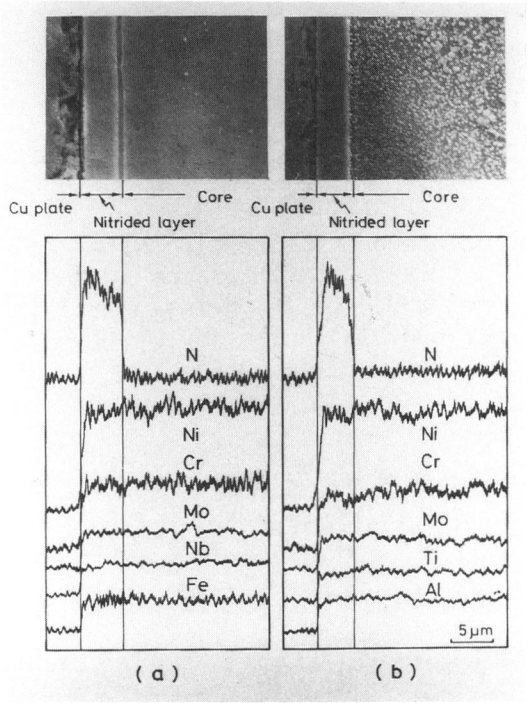



Fig.5.4 EPMA analysis on crosssection after PIN treatment at 923K, (a) Inconel 625, (b) Udimet 500

元素であるCr, Mo, Nb, Ti, Alなどの濃度分布は窒化層と母材を比較してもほとんど変化していなかった。したがって、これらの窒化層も内部窒化層であることがわかる。また、窒化層は形成されていなかったものの試験片表面近傍の結晶粒界の認められたPermalloy では試験片表面近くで窒素の濃化が認められた。これに対して、Monel および純Niでは窒素の濃化は検出されなかった。

### ５．３．４　窒化層形成に及ぼす窒化温度および窒化時間の影響

窒化層の明瞭に認められたInconel 600, 625および713C, Udimet 500および Hastelloy B について、窒化層の成長速度を明らかにするために窒化温度を 773～1073K,窒化時間を 3.6～32.4ksと変化させて窒化層厚さの変化を検討した。その例としてFig.5.5 および5.6 に、窒化温度を923Kとしたときの窒化時間と窒化層厚さの２乗の関係および窒化時間を10.8ksとしたときの窒化温度と窒化層厚さの関係を示す。Fig.5.5 より、窒化時間が3.6ks の前後では不連続な成長が認められたが、それ以上では窒化時間と窒化層厚さの２乗には直線関係が得られており、窒化層の成長が放物線則に従い、拡散支配となることがわかった。またこのような窒化層形成の不連続な現象は、Ni２元合金と同様に、窒化層形成初期では試験片表面原子とグロー放電中の窒素との表面反応によって極薄い窒化層が形成されたためとかんがえられた。。

次に、Fig.5.6 より、窒化層厚さは窒化温度に対して急速に厚くなる傾向を示した。また、各合金でNi-Cr 基合金が窒化層が厚く、Ni-Mo 基合金のHastelloy B が最も薄くなる傾向にあった。また、Fig.5.5 および5.6 の結果を基にして、窒化時間3.6ks 以上での各合金の窒化層成長の活性化エネルギを求めるとInconel 600, 625および713C, Udimet 500およびHastelloy B に対しそれぞれ38.7, 41.4, 44.3, 35.9および94.5 (kJ/mol)となった。なお、各種ステンレス鋼や炭素鋼のＰＩＮ処理の窒

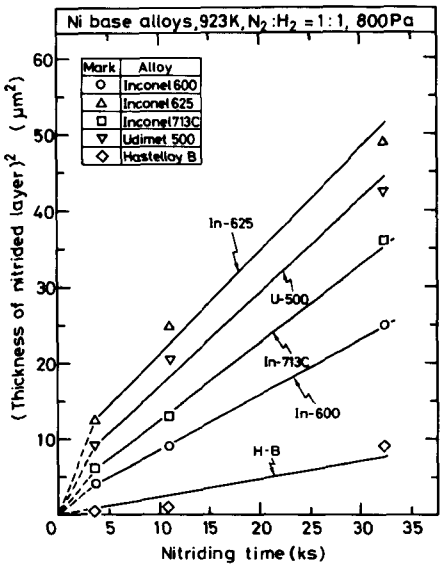



Fig.5.5 Relation between square of nitrided layer thickness and nitriding time for Ni alloys

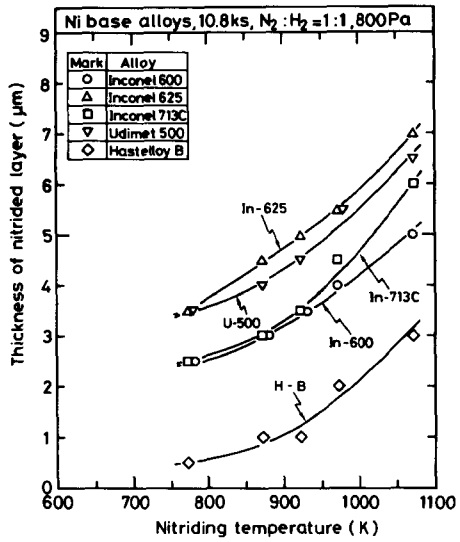



Fig.5.6 Relation between nitrided layer thickness and nitriding temperature for Ni alloys

化層成長の活性化エネルギが75～130 (kJ/mol)と報告されており[45~48]これらの値に比べ本実験値はやや小さい値となっていた。

### ５．３．５　窒化処理によるγ'相の変化

一般に実用Ni合金の中で耐熱合金に用いられる種類では、高いクリープ強度を得るために合金元素としてAlやTiを添加し、強化相としてγ'（$Ni_3Al$, $Ni_3(Al,Ti)$）を形成させている場合が多くある。このためこのような実用Ni基耐熱合金では窒化層中でのγ'の変化が問題となってくる。このため今回使用したNi合金のうち、合金中にγ'を比較的多量に形成しているInconel 713CおよびUdimet 500について、窒化層中のγ'の変化について検討した。これらの合金について10% 過塩素酸アルコールでの電解腐食およびカーリング液を用いて腐食した窒化処理後の試験片断面組織をFig.5.7 に示す。各合金とも母材中には Inconel713C

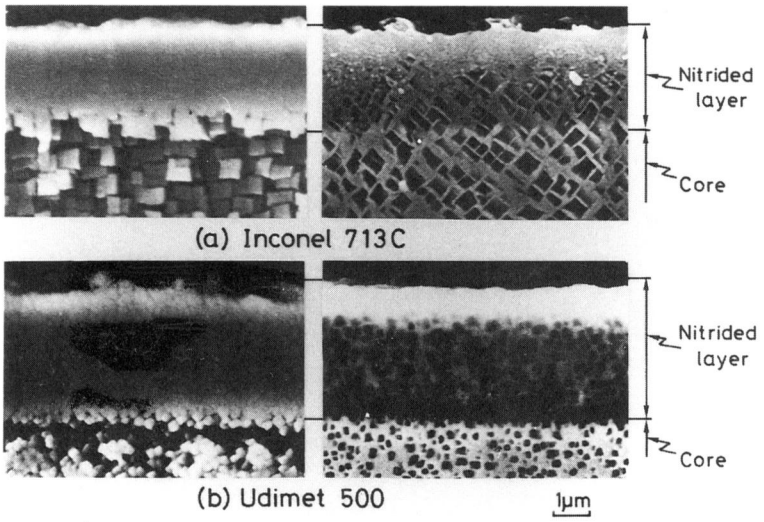



Fig.5.7 Microstructure on crosssection of nitrided layer of Inconel 713C (a) and Udimet 500 (b)

では直方体状およびUdimet 500では粒状のγ'が形成していた。10% 過塩素酸アルコールでの電解腐食はγ'の形成しているマトリックスを腐食するが、この方法では合金母材を腐食でき、母材中のγ'を識別できるものの、窒化層は腐食されていなかった。次に、カーリング液はγ'を腐食するが、この場合は窒化層中には、その最表面部を除きγ'が認められており、窒化層中にはγ'が存在していることがわかる。

さらに、透過型電子顕微鏡を用いて窒化層および母材の微細構造を検討した。Fig.5.8 に、Udimet 500の873K処理後のＴＥＭ組織，回折斑点および回折図形を示す。母材中には粒状で粒径が約0.2 μm のγ'粒子と約10nm程度の球状微細粒子が認められた。この球状微細粒子は回折パターンからCrN である事が確認されたが、しかし他の合金元素であるTiやAlの窒化物は同定されなかった。また、この回折パターンはNi２元お

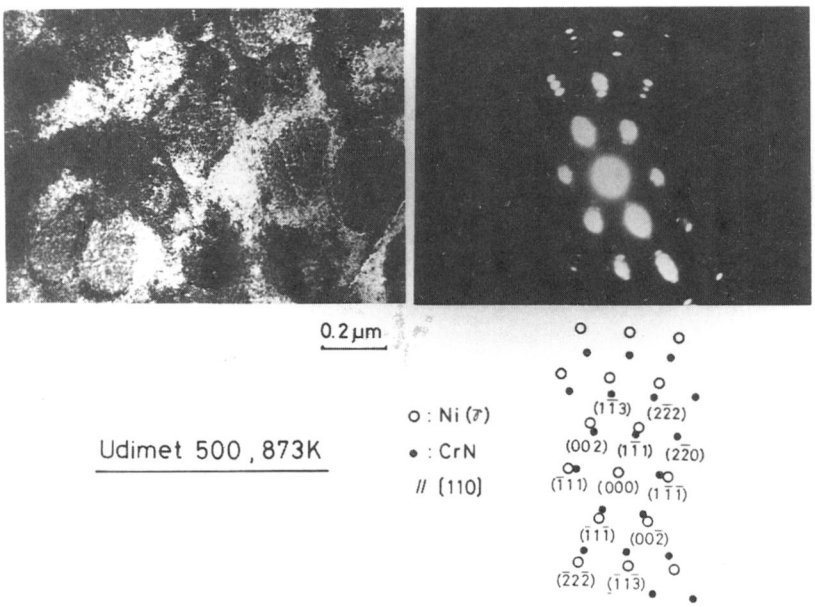



Fig.5.8 Electron micrograph and diffraction pattern of Udimet 500 treated at 873K

よび３元合金と同様で２重回折となっており、窒化物がマトリックスの各方位と平行に析出していることがわかる。このように窒化処理した試験片では、その最表面部を除き窒化層中には$\gamma'$が認められた。さらに窒化層中には主要合金元素であるCrの窒化物(CrN) しか認められず、AlやTi窒化物が認められなかったことから、窒化層中の$\gamma'$はほとんど分解せずに窒化層中に存在していると考えられる。

### ５．３．６　試験片表面のＸ線回折結果

ＰＩＮ処理後の試験片表面のＸ線回折の結果、純NiとMonel では窒化物は検出されなかった。これに対して、その他の合金元素では、それぞれの主要合金元素からなる窒化物が同定された。Fig.5.9(a)～(d) にPermalloy, Hastelloy B, Inconel 600 および625 の973K処理後のＸ線回折チャートを示す。またFig.5.9(e)にInconel 625 で硬さの低下の認められた1073K 処理後の回折チャートを示す。これらの合金でも３種類の回折線が認められた。すなわち、窒化層直下の母材，$\gamma$，各合金元素の窒化物およびMとして示す窒化層マトリックスからの回折線である。窒化物としてPermalloy, Hastelloy B, Inconel 600 および625 に対してそれぞれ$\varepsilon$-$Fe_{2\sim3}N$, MoN, $Mo_2N$,およびCrN が同定された。ここでInconel 625 ではCrN の回折線の位置が低角度側に移動していたが、これはCrN 中のCrの一部が他の合金元素であるMoやNb等と置き換わり、格子定数が変化したためと考えられた。また、Inconel 713CおよびUdimet 500も窒化物としてCrN が認められたが、他の合金元素であるNb, Ta, TiおよびAl等の窒化物は認められなかった。さらに窒化層マトリックスの回折線は窒化層の認められたすべての合金で認められていた。これら回折線の変化もNi2 元および３元合金と同様で、Fig.5.9(d)および(e)に示すInconel625の923 および1073K 処理後のＸ線回折チャートからわかるように、窒化物および窒化層マトリックスの回折線は窒化温度の上

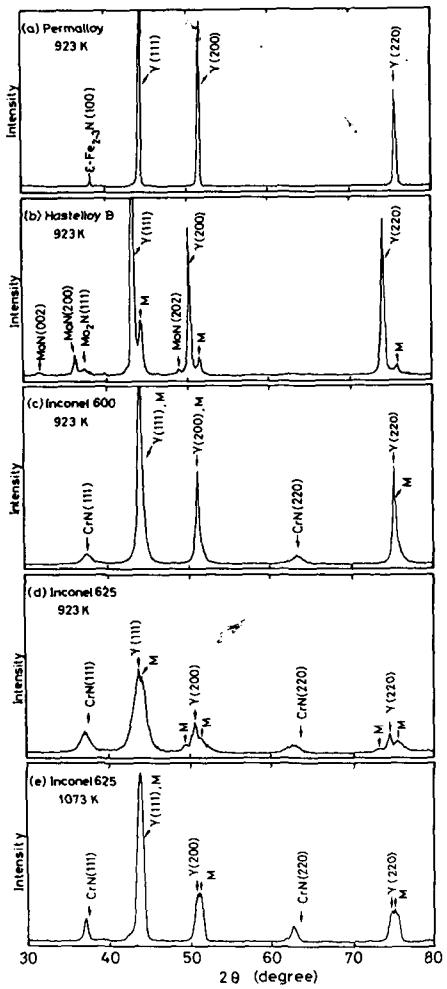



Fig.5.9 X-ray diffraction pattern of commercially used Ni alloys, (a) Permalloy, (b) Hastelloy B, (c) Inconel 600, (d) Inconel 625, (e) Inconel 625 (1073K)

昇とともにその半値幅が減少することがわかる。このため、これらの合金についても窒化層マトリックスの回折線の半値幅と表面硬さの関係を検討した。その結果をFig.5.10に示す。この時窒化層マトリックスの回折線は母材γ(220) に対応する回折線を用いた。また図中にはNi２元および３元合金での両者の関係を破線で示す。実用Ni合金でも、窒化層マ

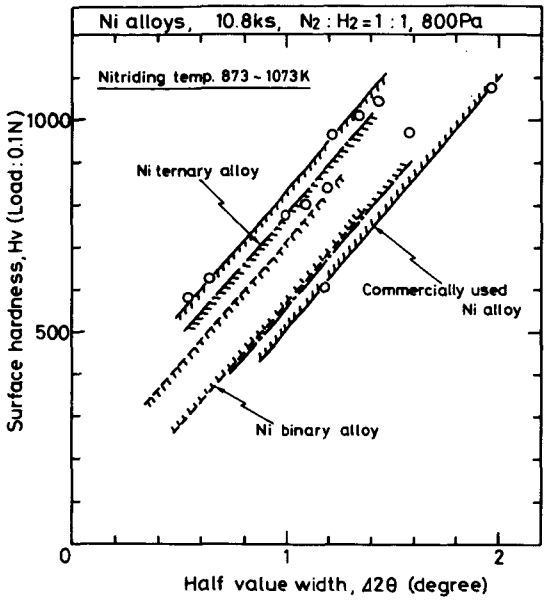



Fig.5.10 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction pattern of matrix of nitrided layer

トリックスの回折線の半値幅と表面硬さには、Ni２元および３元合金の値を含むある一定の範囲内で直線関係が得られていた。このため、これらの合金でも、ＰＩＮ処理による硬化はＧ．Ｐ．や微細窒化物の析出にともなう窒化層マトリックス中の格子歪によるものであり、また高温側での硬さの低下は、窒化物の粗大化により窒化層マトリックスの格子歪が低下したためであることがわかる。また、実用Ni合金のうちInconel 625, 713C およびUdimet 500は、今回使用した合金のなかでは最も高い表面硬さを示したが、これらの合金では窒化層マトリックスの半値幅も最も広がっており、窒化層中に大きな格子歪を形成したために高い表面硬さを示した。また、実用Ni合金ではNi２元および３元合金に比べ窒化層マトリックスの半値幅に対する表面硬さの広がりが大きくなっていたが、これは、多くの合金元素が複合添加されているために、各元素の複

合効果のためと考えられた。

## ５．４　結　言

市販Ni合金のInconel 600, 625および713C, Udimet 500, Hastelloy B, CおよびG, MonelおよびPermalloy にプラズマイオン窒化処理を行ないその硬化特性について検討を行なった。得られた結果をまとめると次のようになる。

（１）　窒化物生成元素を添加していないMonel では硬化しなかった。これに対して、各種窒化物生成元素の添加されているInconel 600, 625および713C, Udimet 500, Hastelloy B, CおよびG,およびPermalloy は表面硬化が可能であった。特に高い表面硬さを示した合金は　Inconel 600, 625および713C, Udimet 500, Hastelloy B ,CおよびG,であり、Ni２元および３元合金と同様に表面硬さは窒化温度依存性を示し、最高硬さは窒化温度が923K前後で認められ、Hv500 ～1100となった。

（２）　第４章で求めた窒化処理後の表面硬さの予測式は、実用Ni合金の表面硬さの推定にも対しても有効であることがわかった。

（３）　実用Ni基合金の場合も、窒化層は主要合金元素窒化物の析出層であり、窒化層の形成は初期段階は直線則となり、その後放物線則に従う拡散支配となった。

（４）　合金中に$\gamma'$ ($Ni_3Al$, $Ni_3(Al,Ti)$)を形成している場合、窒化層の最表面を除き、窒化層中では$\gamma'$はほとんど分解せず存在していることがわかった。

（５）　窒化処理後の試験片表面のＸ線回折より、実用Ni合金も窒化層中の格子歪と表面硬さには良い相関性があり、高い硬さを示した合金では大きな格子歪を示していた。このことから、基本的にNi合金のプラズマイオン窒化処理では、窒化物の析出に伴う窒化層マトリックスの格子歪によって硬化することがわかった。

# 第６章 ホローカソード放電を用いたプラズマイオン窒化法の迅速化

## ６．１ 緒 言

これまでに、純金属では窒化硬化されないNiでも、適当な窒化物生成元素を添加することで表面窒化硬化が可能となることを明らかにした。しかしながらNi合金では、鉄鋼材料に比べ窒化層形成速度が遅く、従来の窒化処理法に比べて窒化速度の速いＰＩＮ法を用いても、厚い窒化層を得るためには長い窒化時間を必要とした。

ところで、ＰＩＮ法では窒素イオンやアンモニアイオンが試験片に衝突することで試験片中に窒素が伝達されていくと言われている[34]。このため、プラズマ中のイオン化率を増加させれば、試験片中へ伝達される窒素の量が増加し、その結果として窒化層の形成速度が増加すると考えられる。プラズマのイオン化率を増加させる方法には、マグネトロンを利用する方法やホローカソード放電を利用する方法がある[64]。ホローカソード放電は、マグネトロンの様な特別な装置を使わず、比較的簡単に利用することができる。このため本章では，ホローカソード放電をＰＩＮ法に適用して窒化速度の迅速化の可能性について検討した。

## ６．２ ホローカソード放電の特徴および実験方法

### ６．２．１ 使用材料

試験片には、窒化速度の遅い合金であるオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304(18Cr-8Ni)および比較のために窒化速度の比較的早いフェラ

イト系ステンレス鋼のSUS430(17Cr)を用いた[47,48]。また、Ni合金として、５．３節で述べたNi基耐熱合金のInconel 625 およびUdimet 500を用いた。これらの材料はいずれも市販材であり、その化学成分をTable 6.1 に示す。試験片形状は、SUS304および430 は幅20×高さ30×厚さ12 mmとし、Inconel 625 およびUdimet 500は幅10×高さ20×厚さ5mm とした。各試験片は、窒化処理前に表面をエメリー紙の1200番まで研磨した後アセトン中で超音波洗浄を行なった。

Table 6.1 Chemical composition of stainless steels and Ni alloys

| Alloys | Chemical compositions (wt%) | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | Cr | Ni | Co | Mo | Nb+Ta | Fe | Ti | Al |
| SUS 304 | 0.07 | 0.91 | 0.52 | 18.12 | 8.74 | - | - | - | Bal. | - | - |
| SUS 430 | 0.06 | 0.52 | 0.61 | 16.54 | 0.13 | - | - | - | Bal. | - | - |
| Inconel 625 | 0.02 | 0.20 | 0.40 | 21.60 | Bal. | - | 8.3 | 3.7 | 2.6 | 0.2 | 0.1 |
| Udimet 500 | 0.09 | - | - | 18.80 | Bal. | 16.7 | 3.5 | - | 0.2 | 3.2 | 3.0 |

## ６．２．２　実験方法

### （１）　ホローカソード放電法について

ホローカソード放電の大きな特長は、通常のグロー放電に比べて同じ放電電圧でも非常に高い放電電流を維持できることである[54]。この理由は、一般に次のように説明されている。Fig.6.1 に２枚の平行平板陰極を、お互いの負グローが重なるように配置した場合の、ホローカソード放電の発生状態を模式的に示す。陰極が１枚の平板からなる通常のグロー放電の場合、陰極から放射された電子は、速い速度で負グロー中を通過して陽極に達する。このため、電子と中性ガス粒子との衝突の機会は比較的少ない。これに対して、ホローカソード放電では、一方の陰極(Fig.6.1 (1)) から放射された電子は、対向している陰極(Fig.6.1(2))の陰極降下部や負グローの領域に侵入し、そこで速度を減ぜられる。そして逆方向にもとの陰極(Fig.6.1 (1)) に向かって加速される。このよ

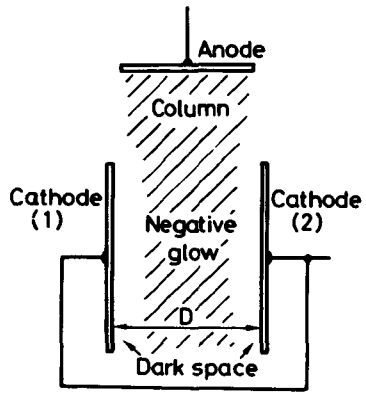



Fig.6.1 Schematic illustration of hollow cathode discharge between two parallel cathodes

うにして両陰極間での電子の往復運動が、電子が運動エネルギを失って陰極間から陽極に向かって引き出されるまで続く。このため、電子と中性ガス粒子との衝突の機会は大きく増加する。したがって、ホローカソード放電では励起あるいは電離される原子の数は増加し、プラズマ中のイオン化率および放電電流が増加する。このようなホローカソード放電をＰＩＮ法に適用するには、窒化用試験片を、例えばFig.6.1 に示す陰極板のように適当な間隔を置いて配置すればよいことになる。

### （2） 実験方法

ホローカソード放電は、Fig.6.2 に示したようにステンレス製陰極上に、２枚の試験片をそれぞれ対向させて配置させることで発生させた。この時、２枚の試験片間がホローカソード放電状態となるため、窒化処理温度としては、対向している側の試験片表面温度を測定する必要がある。このため、Fig.6.2 に示すように試験片の裏面より保護管とともに挿入した熱電対（Pt/Pt-13Rh,0.3mm dia.)にて、試験片内表面より1mm

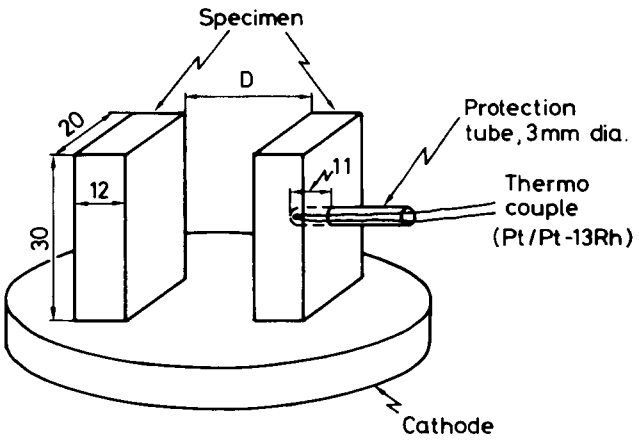



Fig.6.2 Specimen arrangement on a cathode plate and method of measuring specimen temperature

内部の温度を測定することで所定の温度に保った。窒化温度は、高い硬さが得られる条件としてステンレス鋼およびNi基耐熱合金に対してそれぞれ793 および873Kとし、窒化時間は3.6 から10.8ksまで変化させた。反応ガスは窒素と水素の混合ガスで、ガス比は$N_2$ ：$H_2$ ＝１：１（体積比）と一定とした。

また、雰囲気ガス圧によって最も電離効率の良い試験片間距離（この値を$D_{op}$とする）が変化するため、雰囲気ガス圧を80から1330Paまで変化させ、また同時に試験片間距離（この値をＤとする）を1 から50mmまで変化させて、各雰囲気圧力での$D_{op}$の値を検討した。これらの検討には主としてSUS304を用いた。窒化処理後、試験片断面での硬さおよび窒化層厚さ測定を行ない、ホローカソード放電の窒化層硬さおよび窒化速度に及ぼす影響について検討した。

## ６．３　ホローカソード放電を利用したプラズマイオン窒化法の最適処理条件

### ６．３．１　放電特性

Fig.6.3 (a),(b) および(c) に、従来のＰＩＮ法（これをSingle法と呼ぶ）、およびホローカソード放電法（これをDouble法と呼ぶ）のＤが3 および30mmの時の放電状況を示す。この時の窒化温度は793Kおよび雰囲気ガス圧は800Pa である。いずれの場合も、試験片の周囲には、暗い

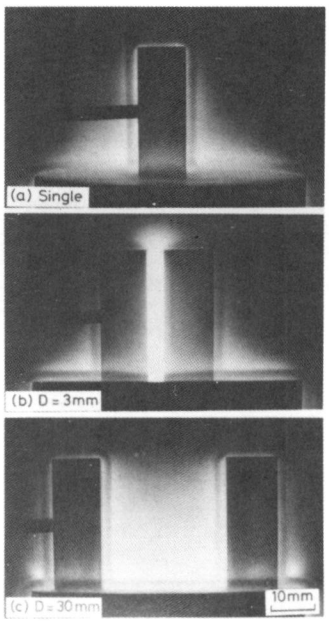



Fig.6.3 Typical view of glow discharge in $N_2$ + $H_2$ mixed gas of 800Pa at 793K, (a) Single specimen, (b) D=3, (c) D=30

陰極暗部とさらにそのまわりの明るい負グローが認められた。また、D=3mmでは試験片間にはホローカソード放電の特徴である強い発光が認められた。この発光はD=30mmでは弱くなるもののSingle法に比べまだ強くなっていた。

Fig.6.4 にSingle法（●）およびDouble法（○）において雰囲気ガス圧を270,800 および1330Paと変化させたときの試験片間距離，Ｄに対す

るグロー放電の放電電圧，放電電流および投入電力の変化を示す。この時、窒化温度はいずれも793Kとなるように投入電力を調節した。放電電圧，放電電流および投入電力はいずれも同じDの値で最低値を示した。

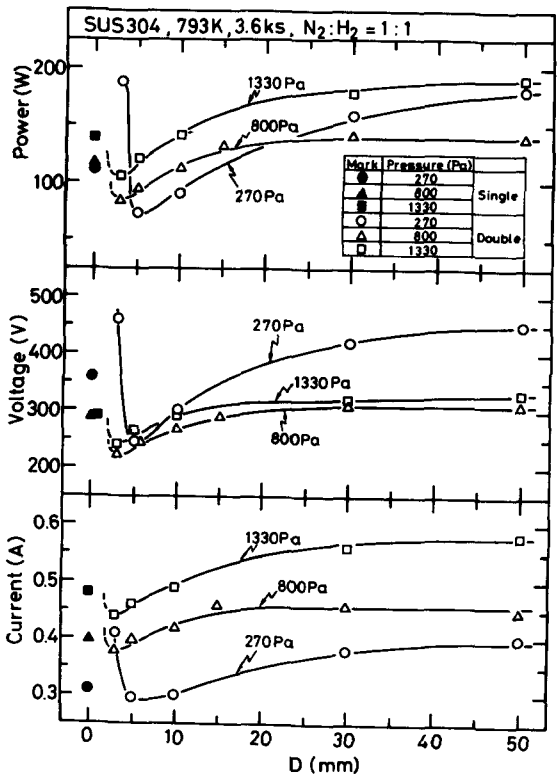



Fig.6.4 Effect of specimen distance, D ,on electric power input, discharge voltage and current

この最低値を示すDの値は雰囲気圧力で異なり、雰囲気圧力が270Pa で約5mm，800および1330Paで約3mm となった。さらにこの様なDの値ではFig.6.3 (b) に見られるような強い発光が認められた。この値よりもDを減少させると電圧は急激に上昇し、いわゆる阻止グロー放電の状態となって試験片間には発光が認められなくなった。逆にDの増加により放

電電圧，放電電流および投入電力も増加し、一定の値に飽和する傾向を示した。このとき、雰囲気圧力の低い270Pa では放電電圧が800 および1330Paの場合よりも大きくなっていた。また、Dの増加によりこれらの値はSingleの場合の値に飽和すると考えられたが、SingleとDouble法での試験片の放電面積および熱容量等の違いによりDouble法の方がSingle法よりも大きな値となった。

一般に、ホローカソード放電が起こった場合、一定の放電電圧ならば放電電流は著しく増加し、かつ試験片の温度も増加する。しかしながら本研究では窒化温度を一定に保っているため、ホローカソード放電が起こった場合、放電電圧や放電電流などが低下したものである。すなわちホローカソード放電では、より少ない投入電力で同一窒化温度を維持できることになる。このため、Fig.6.3 および6.4 の結果から、放電電圧や放電電流が最も小さくなったときのDの値が、それぞれの雰囲気圧力でのホローカソード放電のDの最適値，$D_{op}$であると考えられる。

### ６．３．２　窒化層形成に及ぼす試験片間距離の影響

Fig.6.5 に、SUS304の窒化温度793K，窒化時間3.6ks ，雰囲気圧力800Pa で窒化処理した後のDに対する断面硬さ分布の変化を示す。いずれの場合も、硬さ分布は母材と硬化層との境界で急激に変化し、母材の硬さ(Hv200) よりも非常に高い値となり、Dの値と関係なくほぼ一定のHv1200～1300となり、またこの硬さはSingleとほぼ同じ値であった。

しかしながら、硬化層の幅はDの値によって大きく異なった。最も厚い硬化層はD=3mmで得られ、この値は3.1 節で述べた様に雰囲気圧力が800Pa の時のホローカソード放電の最適条件であった。この値よりもDが増加すると硬化層厚さは減少するが、D=50mmでもSingle法よりも厚くなっていた。以上のことから、ホローカソード放電はＰＩＮ処理に非常に有効であり、通常のＰＩＮ法に比べ同一窒化温度および時間で硬化層

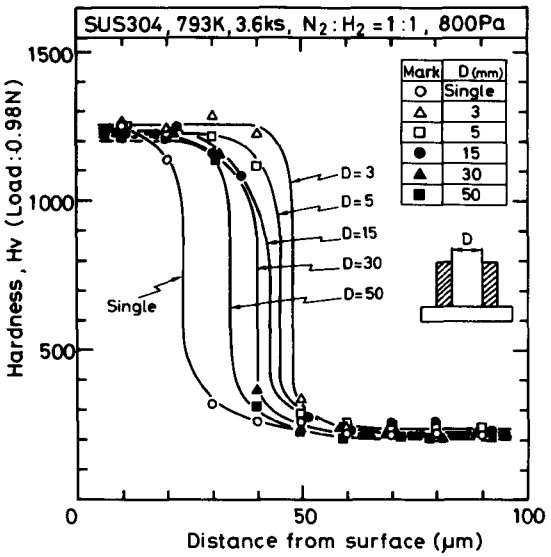



Fig.6.5 Hardness distribution on crosssection of nitrided specimen at 793K for 3.6ks in $N_2$ + $H_2$ mixed gas of 800Pa for various D values

の硬さ低下をまねくことなくより厚い硬化層を得ることができ、さらに投入電力も小さくできることが明らかとなった。

Fig.6.6 に, Single法およびDouble法でDを1,3,10,30 および50mmと変化させたときの試験片断面組織を示す。この時の窒化処理条件はFig. 6.5 と同一である。図中の濃い灰色の部分が窒化層であり、窒化層と母材との界面は直線状で、窒化層は試験片表面と平行に形成され、また、それぞれの窒化層厚さはFig.6.5 に示した硬化層厚さと一致した。D=1 mmでは窒化層が形成されなかったが、これは、６．３節で述べたように試験片間が阻止グロー放電状態となったために試験片間で放電が起こらなかったためと考えられる[64]。対向面以外の試験片表面はグロー放電状態になっていたため、窒化層は形成されていた。

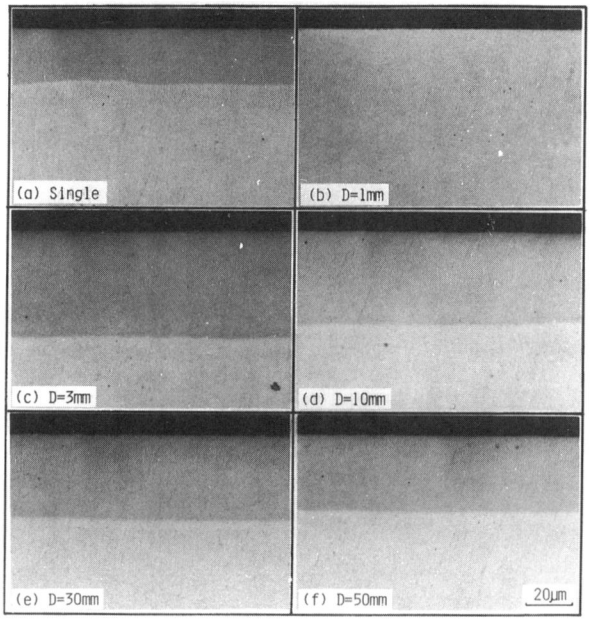



Fig.6.6 Typical crosssectional microstructure on nitrided specimen

### ６．３．３　雰囲気ガス圧力の影響

次に、Fig.6.7 に雰囲気圧力を変化させたときのＤに対する窒化層厚さの変化を示す。窒化温度および窒化時間をそれぞれ793Kおよび3.6ksと一定とした。いずれの圧力においてもDouble法がSingle法に比べて厚い窒化層を形成していた。また、圧力が80,270,800および1330Paでそれぞれ$D$=10,3,1 および1mm 以下では、例えばFig.6.6 (b) に示すように窒化層はほとんど形成されなかった。これはこれらの圧力で試験片間が阻止グロー放電の状態になったためと考えられた。またこの図から、各雰囲気圧力で、それぞれ最も厚い窒化層を形成するＤの値、すなわち，$D_{op}$があることがわかった。この$D_{op}$は雰囲気圧力の減少とともに増加し、800 および1330Paでは3mm，270Paでは5mm および80Paでは15mmであ

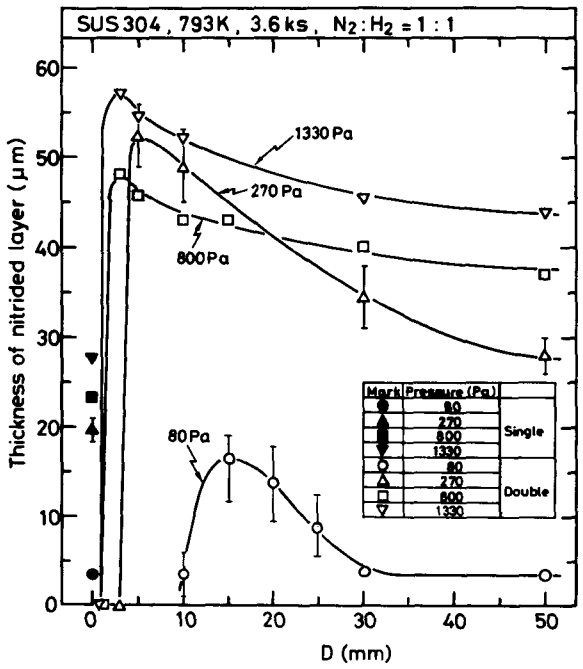



Fig.6.7 Relation between nitrided layer thickness and D value for different gas pressure

った。また、この様な$D_{op}$の状態でＰＩＮ処理を行なった場合には、すでに述べたように放電電圧および電流の減少ならびに試験片間での強い発光が認められた。このため、これらの実験結果は、それぞれの圧力での$D_{op}$がホローカソード放電状態となっていることを示していると考えられた。

次に、Ｄにこのような最適値（$D_{op}$）が存在する理由は次の様に考えられる。すなわち、平行平板陰極を用いてホローカソード放電を形成させる場合、すでに述べたようにそれぞれの陰極の負グローの領域が重なるようにする必要がある。しかしながら、両陰極間が非常に狭い場合、陰極間は阻止グロー状態となって放電が行なわれない。逆に両陰極間が広い場合、負グローの重なる領域が小さくなるのでホローカソード放電

の効果も減少する。さらに，窒化層厚さには雰囲気圧力も影響し、Fig. 6.7 に示すように圧力の増加とともに窒化層厚さも増加した。ここで、雰囲気圧力が270Pa では、D=5および10mmのときの窒化層厚さが800Pa の場合よりも多少大きく、1330Paのときと同程度の厚さとなった。これは、一般に雰囲気圧力が低いほど負グローの範囲は広がるため負グローの重なりが大きくなり、ホローカソード放電でのイオン化率が大きくなったためと考えられた。また、雰囲気圧力が80Paの様に非常に低い場合には、イオン化率は大きいにもかかわらず、圧力が低いためにイオンの総量が少なく、このため圧力が高い場合に比べ窒化層は薄くなったと考えられる。

次に、各雰囲気圧力でのD$_{op}$の値と陰極暗部の厚さとの関係を検討した。Fig.6.8 に各雰囲気圧力に対するD$_{op}$と陰極暗部の厚さの関係を示す。このとき陰極暗部の厚さは、放電状態を写真撮影し、その写真上から試験片の周囲の暗い部分の厚さを測定して用いた。一般に、陰極暗部

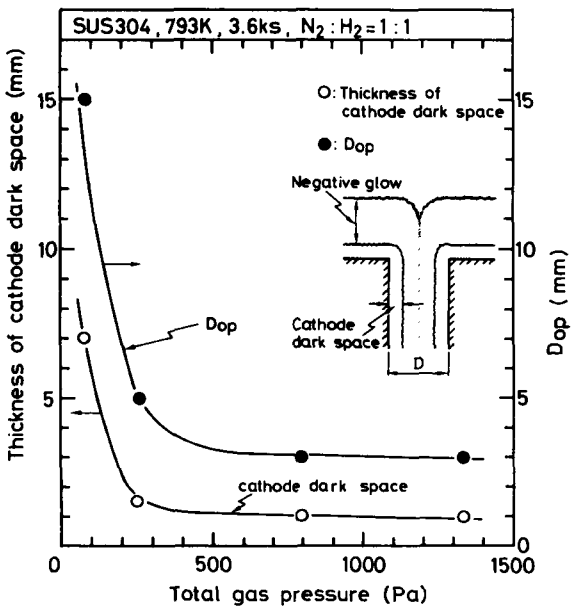



Fig.6.8 Relation between cathode dark space and the optimum specimen distance "$D_{OP}$" under different gas pressure

の厚さは圧力とともに減少するが、$D_{op}$もこれと同様の関係を示した。また、$D_{op}$はそれぞれの圧力の陰極暗部の厚さの約２から３倍となっており、一般にホローカソード放電では、二つの陰極暗部が重なる直前が最も電離効率が高いと言われていることと一致した[64]。

### ６．３．４　窒化温度および窒化時間の影響

Fig.6.9 に窒化温度を723Kとして D を変化させたときの窒化時間と窒化層厚さの関係を示す。いずれの D でも窒化層は窒化時間と共に増加し

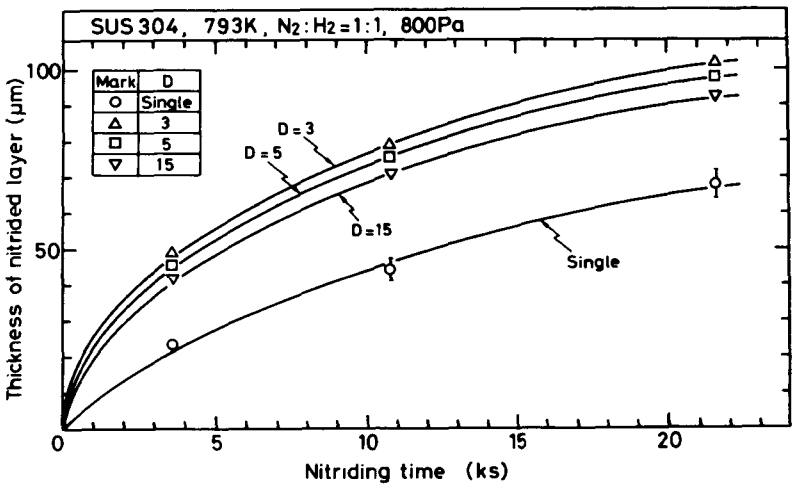



Fig.6.9 Relation between nitriding time and nitrided layer thickness for various D value

たが、その増加する割合は窒化時間の増加とともに小さくなり、放物線状となった。このため、これらの値を窒化層厚さの２乗と窒化時間とに整理した。その結果をFig.6.10に示す。これより、いずれの場合も窒化時間と窒化層厚さの２乗には直線関係が得られており、Double法でも窒化層の成長は、基本的には放物線則に従うことがわかる。またこの図の各直線の傾きから放物線速度定数が求まるが、Single法に比べDouble法では約２倍の放物線速度定数を示すことがわかった。　次に、窒化時間

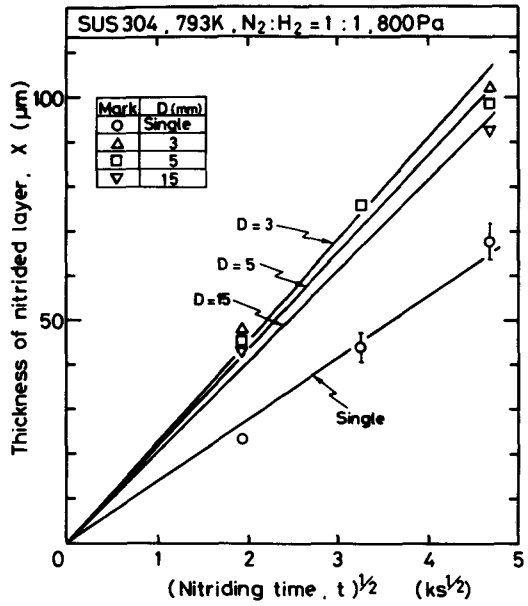



Fig.6.10 Relation between square root of nitriding time and nitriding layer thickness for various D value

を3.6ks と一定とし窒化温度を変化させたときのSingle法およびDouble法（D＝3）での窒化層厚さの変化を，Fig.6.11に示す。ステンレス鋼SUS304の窒化処理では、窒化温度が923K前後で窒化層の成長が不連続になる現象が知られており[66~68]、本研究でも窒化温度が723 から823Kまでは窒化温度と共に窒化層厚さも増加したが、それ以上の窒化温度では923Kまで窒化層厚さが減少し再び増加する傾向を示した。このような現象はSingle法およびDouble法ともに認められたことから、いずれの場合も同様の機構で窒化層が成長していることがわかった。さらに窒化温度に対する窒化層硬さの変化をFig.6.12に示す。この場合もSingle法およびDouble法ともに同様の変化を示し、窒化温度が低いほど高い硬さを示し、窒化温度の上昇とともに硬さは低下していた。また、Fig.6.13に，Double法でD＝3のときの窒化温度に対する試験片表面のX線回折結果を示すが、窒化温度が高いほど各回折線の半値幅がせまいことから、高

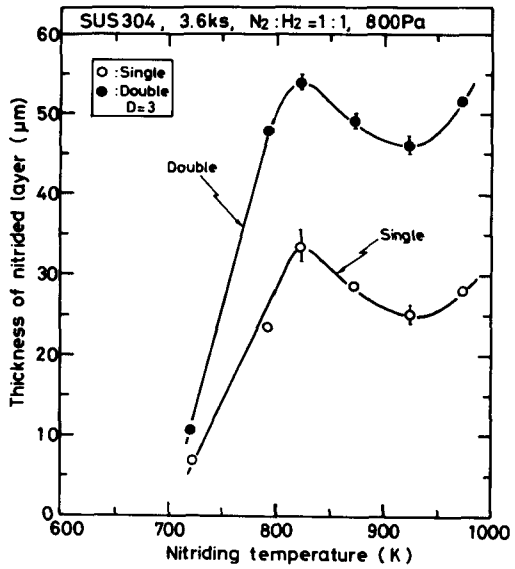



Fig.6.11 Effect of nitriding temperature on nitrided layer thickness

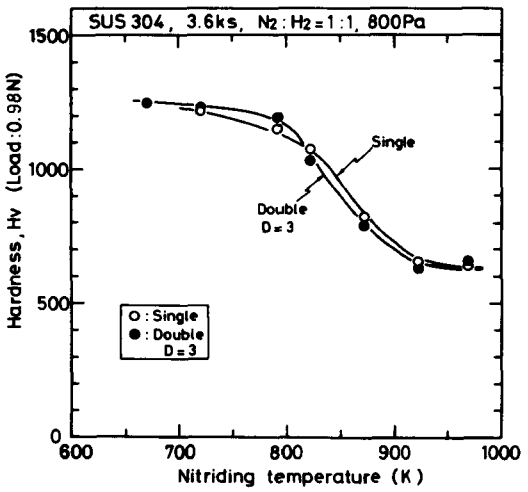



Fig.6.12 Relation between nitriding temperature and hardness of nitrided layer

温側での硬さの低下が窒化層中での格子歪の減少のためであることがわかる。

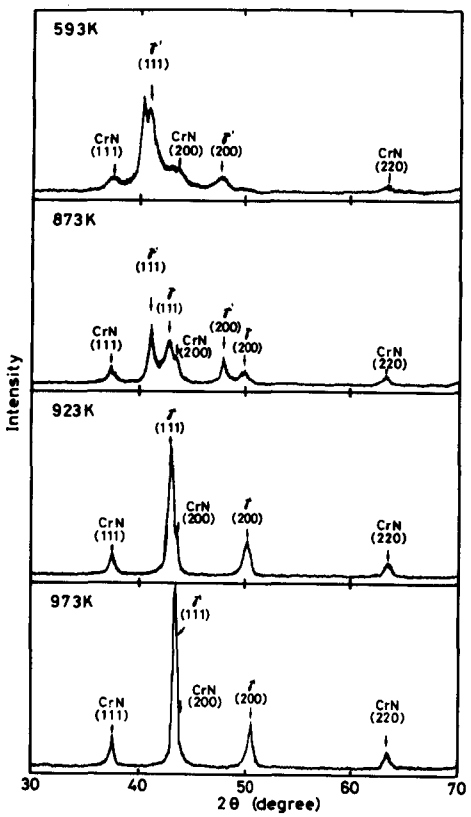



Fig.6.13 X-ray diffraction pattern of SUS304 after PIN treatment

## 6．3．5　各種合金に対するホローカソード放電法の適用

Fig.6.14にオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304およびフェライト系の430，Ni基耐熱合金のInconel 625 およびUdimet 500の通常のＰＩＮ処理(Single 法) およびホローカソード放電法 (Double法) で処理したときの表面硬さおよび窒化層厚さの比較を示す。窒化処理条件はステンレス鋼では793K×3.6ks，Ni基耐熱合金では873K×10.8ksとした。この時、雰囲気圧力はいずれの処理も800Pa とし、Double法の試験片間距

離は800Pa におけるD$_{op}$である3mm とした。

いずれの合金も、Double法で処理した場合、窒化層厚さは同一の窒化処理条件でも通常のSingle法に比べ約２倍の厚さを示した。また、表面硬さは各合金とも，いずれの処理法でもほとんど変化せず高い値を示した。したがって、ホローカソード放電をＰＩＮ法に適用することで、表面硬さを低下させることなく窒化速度の迅速化が可能となる事が明らかとなった。

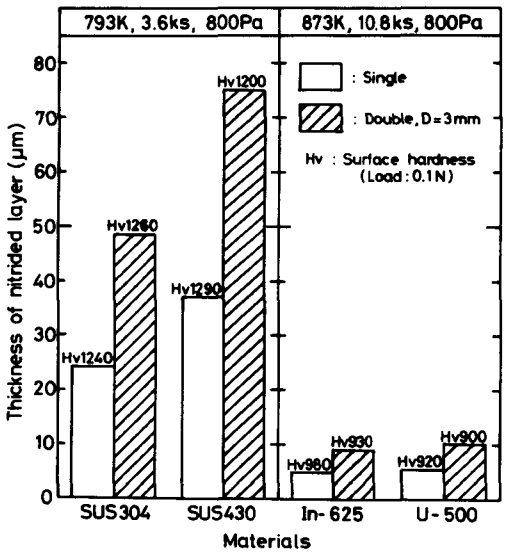



Fig.6.14 Comparison of surface hardness and nitrided layer thickness between conventional and hollow cathode PIN process

## ６．４　結　言

２枚の平行平板型陰極によるホローカソード放電をＰＩＮ処理に適用し、窒化速度の迅速化の可能性について検討した。すなわち、２枚の試験片間距離を種々の雰囲気圧力のもとで変化させることでホローカソード放電の効果を変化させ、その時の窒化層厚さおよび硬さの変化について検討した。本研究で得られた結果をまとめると次の様になる。

（1）　平行平板型のホローカソード放電法をＰＩＮ法に適用することで、窒化層の硬さの低下をまねくことなく、また特別な装置を使用することなく通常のＰＩＮ法に比べ約２倍の窒化層形成速度が得られた。

（2）　２枚の対向する試験片間距離には、最も速い窒化速度の得られる最適距離$D_{op}$が存在した。試験片間距離がこれよりも大きい場合には窒化層厚さは減少し、逆に小さい場合には阻止グロー状態のために窒化層は形成されなくなる傾向にあった。この$D_{op}$は雰囲気圧力で異なり、800Pa および1330Paで3mm，270Pa で5mm，80Paで15mmと雰囲気圧力の低いほど大きくなる傾向にあった。しかし、これら$D_{op}$はいずれもそれぞれの圧力での陰極暗部の厚さの２～３倍の値であった。

（3）ホローカソード放電法では試験片間距離が最適距離$D_{op}$の場合、同一窒化温度を維持するための放電電圧および電流は、通常のＰＩＮ法に比べ小さく、このため投入電力も少なく、省エネルギーの観点からも有効であった。

# 第７章 ニッケル合金窒化層の耐摩耗性および耐食性の検討

## ７．１ 緒 言

一般に窒化処理は、材料の表面硬さを増加させ、その耐摩耗性を向上させる表面硬化法として用いられるため、窒化処理後の材料の耐摩耗性の向上が重要な問題となってくる。窒化処理での耐摩耗性の変化は、鉄鋼材料については多くの報告がなされており、種々の摩耗試験で耐摩耗性が評価され、窒化処理によって耐摩耗性が著しく向上することが知られている[10]。また同時に窒化処理による材料の耐食性の変化も実用上重要な問題であり、特にステンレス鋼ではＰＩＮ処理によって容易に表面硬化できHv1200～1300の高い硬さが得られるもののその耐食性が著しく低下することが知られており[68]、窒化層の硬さを落としてでも耐食性の低下の少ない窒化法が必要といわれている[69]。

これに対して、Ni合金の耐摩耗性および耐食性に関する研究例は少なく、Crが耐食性を向上させることが報告されている程度である[70]。このように窒化処理による材料の耐摩耗性および耐食性の変化は実用上重要な問題であるが、Niとその合金については全く考慮されていないと言ってよい。このため本章では試作Ni２元および３元合金を用いて、窒化処理したNi合金の摩耗および腐食試験を行ない、窒化処理による耐摩耗性および耐食性の変化について検討した。

## ７．２ 実験方法

## ７．２．１　使用材料

使用した合金は第３章で使用したNi２元合金のうち特に高い表面硬さを示した7Ti，15V，10Nb，30Crおよび20Crの５種類と、第４章で使用したNi３元合金の7Ti-X 系および20Cr-X系合金の12種類である。各合金の化学成分をTable7-1に示す。

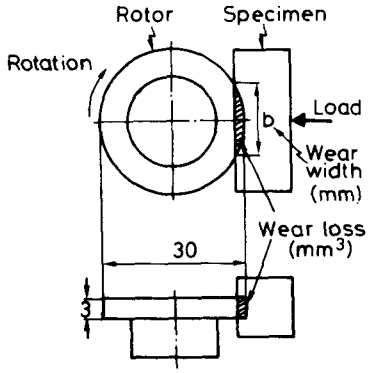
Table 7.1 Chemical composition of tentative Ni binary and ternary alloys

| Alloy | X | Chemical composition (wt%) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ti | V | Nb | Ta | Cr | Mo | Al | Ni |
| Ni-7Ti | – | 7.19 | – | – | – | – | – | – | bal. |
| Ni-15V | – | – | 14.87 | – | – | – | – | – | bal. |
| Ni-10Nb | – | – | – | 9.97 | – | – | – | – | bal. |
| Ni-20Cr | – | – | – | – | – | 20.54 | – | – | bal. |
| Ni-30Cr | – | – | – | – | – | 29.15 | – | – | bal. |
| Ni-7Ti-X | 2V | 7.33 | 2.02 | – | – | – | – | – | bal. |
| | 2Nb | 7.08 | – | 2.04 | – | – | – | – | bal. |
| | 2Ta | 7.69 | – | – | 1.92 | – | – | – | bal. |
| | 2Cr | 6.99 | – | – | – | 1.94 | – | – | bal. |
| | 2Mo | 7.19 | – | – | – | – | 1.95 | – | bal. |
| | 3Al | 6.94 | – | – | – | – | – | 2.72 | bal. |
| Ni-20Cr- X | 2Ti | 2.00 | – | – | – | 19.05 | – | – | bal. |
| | 2V | – | 1.94 | – | – | 19.75 | – | – | bal. |
| | 2Nb | – | – | 1.68 | – | 19.50 | – | – | bal. |
| | 2Ta | – | – | – | 2.09 | 21.59 | – | – | bal. |
| | 2Mo | – | – | – | – | 20.51 | 1.99 | – | bal. |
| | 2Al | – | – | – | – | 20.40 | – | 1.64 | bal. |

## ７．２．２　摩耗試験法

摩耗試験には、大越式摩耗試験機を用いた[71]。摩耗試験法の模式図をFig.7.1 に示す。この試験法は、一定速度で回転する円盤状ロータに試験片を一定の荷重で押しつけ一定距離摩擦する方法である。その評価法として、試験後の試験片表面の摩耗痕幅（ｂ）より摩耗体積（$mm^3$）を求めそれを荷重と摩擦距離で除した比摩耗量（$mm^3$ /kg･mm）を用いて耐摩耗性を評価する。ロータの材料として軸受鋼SUJ2の焼入れ，焼戻し材(Hv650) を用いた。摩耗試験条件は加重0.34kg，摩擦距離100mとし、摩擦速度を0.3 ～4.4(m/sec)と変化させ、無潤滑で行なった。また、各Ni合金の窒化処理条件はそれぞれ高い表面硬さを示した873K（30Crにつ

いては823K）で処理を行なった。




Ogosi's universal wear testing machine and dimensions of rotor (Rotor : SUJ 2, Hv 650)

Fig.7.1 Ogosi's universal wear testing machine and dimensions of rotor

### 7．2．3　腐食試験法

腐食試験法にはステンレス鋼のアノード分極曲線測定法(JIS G 0579)を行なった[72]。この時、試験溶液には30℃の脱気した 5%$H_2SO_4$ 水溶液を用い、通常のガラス製電解槽中で、飽和かんこう電極を照合電極とし、Ｐｔを対極とし、ポテンショスタットによる動電位分極法で電圧掃引速度20mV/minとし、各合金のＰＩＮ処理前後での分極電流の変化を測定した。また、腐食試験後の各試験片表面および断面の組織観察を行なった。

## 7．3　摩耗試験結果

### 7．3．1　摩擦速度と比摩耗量の関係

Fig.7.2 に３元合金の20Cr-2Tiの窒化処理前後での摩擦速度に対する

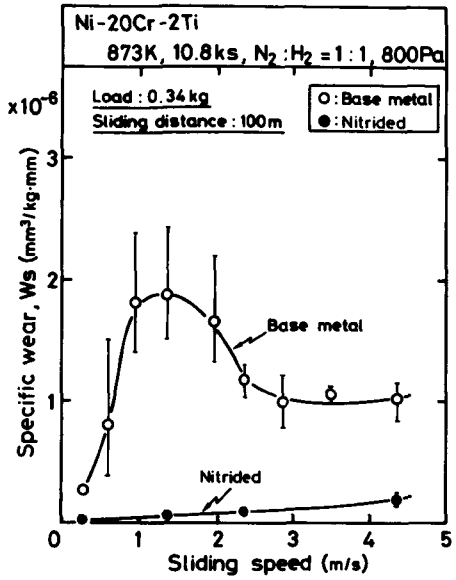



Fig.7.2 Relation between specific wear rate and sliding speed for Ni-20Cr-2Ti

比摩耗量の変化を示す。未処理材の比摩耗量は、これまでに報告されている鉄鋼材料の摩耗傾向と同様に、低速度側の1.4m/sec付近で極大値を示した後、それ以上の摩擦速度では比摩耗量はいったん減少し再び若干増加する傾向を示した。これは，低速度側での機械的摩耗から高速側の凝着摩耗への過渡的な現象であり[73~75]、Ni合金も鉄鋼材料と同様の摩耗機構を示すと考えられた。これに対して、窒化処理材ではいずれの摩擦速度でも比摩耗量は大きく低下しており、また比摩耗量の明瞭な極大値もみられず、耐摩耗性が著しく向上した。

### 7．3．2　各合金の摩耗試験結果

Fig.7.2 で、20Cr-2Tiの場合も低速度側で極大値をもつ摩耗形態を示したことから、他のNi合金についても極大値を示した摩擦速度1.4m/secでの摩耗試験を行なった。Fig.7.3 に、7Ti，7Ti-2Nb，20Crおよび20Cr-2Tiの窒化処理前後での比摩耗量の変化を示す。各合金ともにＰＩＮ処

理を行なうことで比摩耗量は著しく減少し、耐摩耗性が向上した。さらに、窒化処理を行なっていない母材の状態でも第３元素の添加で耐摩耗性が向上した。

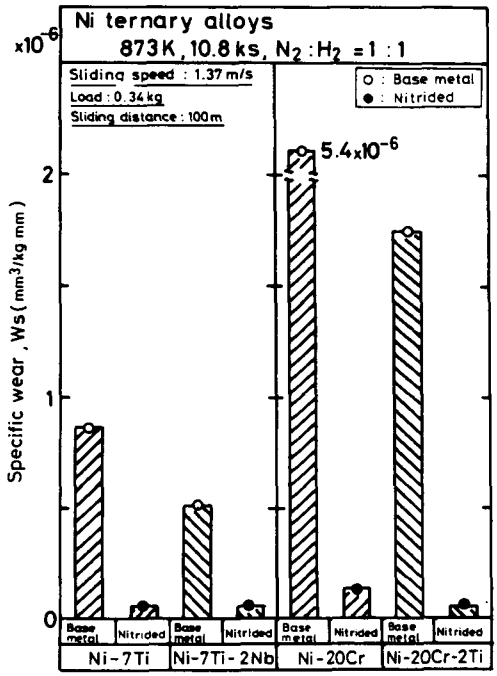



Fig.7.3 Results of wear test for Ni binary and ternary alloys

次に、これらの合金について、比摩耗量に及ぼす表面硬さおよび窒化層厚さの影響を、Fig.7.4 および7.5 に示す。各合金共に表面硬さおよび窒化層厚さの増加とともに摩耗量は低下したが、それぞれが耐摩耗性に及ぼす影響は異なっていた。すなわち、摩耗量は、表面硬さが Hv700 程度までは硬さの増加とともに急激に低下したが、表面硬さがHv750 以上ではほとんど変化しておらずほぼ一定の値を示した。これに対して、窒化層厚さに対しては、窒化層が形成されていない場合は、大きな摩耗量を示したが、 1$\mu$m 程度の厚さの窒化層でも摩耗量は急激に低下し、それ以上厚さが増加しても摩耗量の低下はわずかであった。このことか

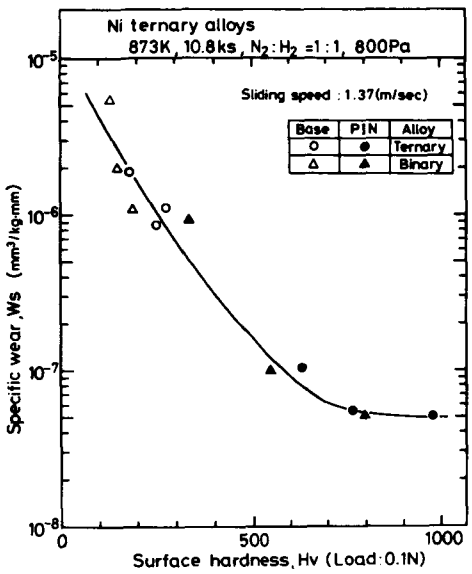



Fig.7.4 Relation between specific wear rate and surface hardness for Ni binary and ternary alloys

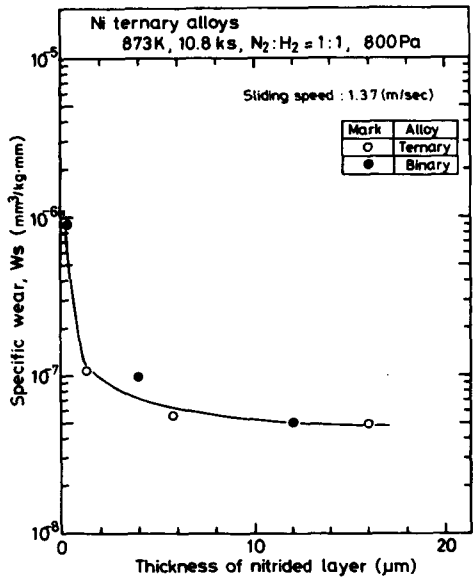



Fig.7.5 Relation between specific wear rate and nitrided layer thickness for Ni binary and ternary alloys

ら、耐摩耗性の向上には表面硬さが大きく影響することがわかった。なお、Ni３元合金では母材自体の耐摩耗性が２元合金よりも向上したが、これは母材硬さの増加のためと考えられる。

## ７．４　腐食試験結果

### ７．４．１　各ニッケル合金のアノード分極曲線

まずNi２元合金を用いてＰＩＮ処理前後でのアノード分極曲線の基本的な変化を検討した。Fig.7.6(a)～(d) にNi２元合金のＰＩＮ処理前後でのアノード分極曲線を示す。比較のために図中には破線で純Niおよびステンレス鋼SUS304の値を示す。

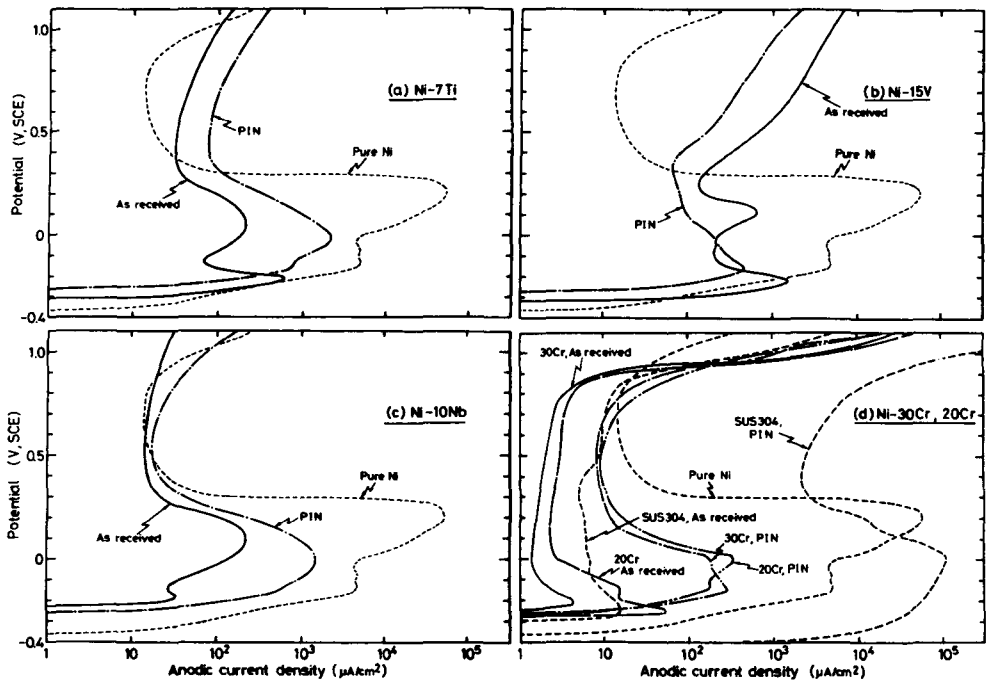



Fig.7.6 Anodic polarization curve for Ni binary alloys, SUS304 and pure Ni

純Niでは、分極電圧の上昇とともに分極曲線は活性態域，不動態域および過不動態域を示す典型的な分極曲線となった。各Ni２元合金の分極曲線も基本的には同様の変化を示したが、合金の種類および窒化処理によって変化していた。まず、２元合金の7Ti では、窒化処理材は未処理材よりも分極電流が大きく、またいずれの場合も純Niに比べて活性態域での電流密度は小さいものの不動態電流密度が大きくなっていた。15V でも、純Niよりも活性態域での電流密度は小さく不動対電流密度が大きいが、この合金では窒化処理材が未処理材に比べ小さな分極電流を示した。次に10Nbでは窒化処理材の分極電流が未処理材に比べ増加していたが、活性態域，不動態域ともに純Niと同程度かそれよりも低い分極電流を示した。次に、Ni-Cr 合金の30Crおよび20Crでは、未処理材では、Cr量の多い30Crが20Crよりも小さな分極電流を示し、また、窒化処理材ではいずれも分極電流が増加していた。また、これらの結果をSUS304と比較すると、SUS304では未処理材の分極電流は20Crに次いで低い値を示すが、窒化によって著しく電流密度が増加し、純Niよりも大きな分極電流を示した。このようにSUS304の窒化処理材の耐食性は著しく低下した。これに対して、今回使用したNi２元合金ではSUS304に比べ窒化処理前後での電流密度の変化が小さいことがわかった。

次に、一般にアノード分極曲線からの耐食性の評価には不動態化電流密度，$i_{crit}$および不動態域での最小電流密度，$i_{min}$ がその指標としてよく用いられる。これらの値を、Fig.7.6 に示した各合金の分極曲線から求め比較したものを、Fig.7.7 に示す。窒化処理前後各指標の変化は、15V の$i_{crit}$，$i_{mim}$ を除いていずれも窒化処理により増加するがその程度はSUS304と比較してもかなり小さい。また、15V では上記の指標は窒化処理により減少したがその変化は小さい。以上の結果、SUS304と比較すると、SUS304は窒化処理前後での耐食性の変化が大きく、窒化により耐食性が著しく低下するのに対して、Ni２元合金では窒化処理に

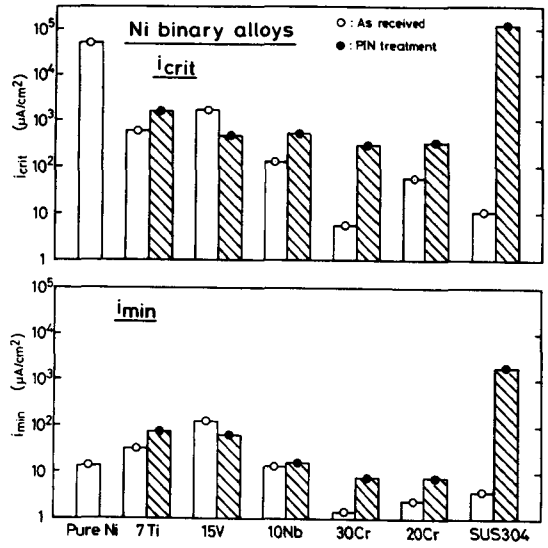
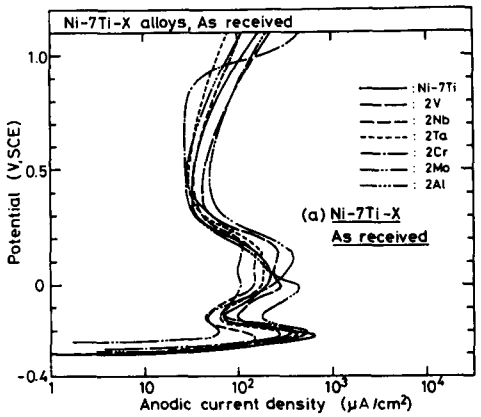



Fig.7.7 Comparison of $i_{crit}$, and $i_{min}$ in anodic polarization curve of Ni binary alloys before and after PIN treatment

よる耐食性の変化が小さく、SUS304に比べ腐食環境から受ける影響が小さいと考えられる。　また純Niと比較すると7Ti および15V の$i_{min}$ を除き、各合金ともいずれも純Niよりも各指標値は低く、ＰＩＮ処理後の耐食性も純Niよりも優れている事がわかった。

次にFig.7.8 および7.9 にNi３元合金の分極曲線を示す。7Ti を基本とした7Ti-X 系３元合金では、その分極曲線は母合金の7Ti に比べ大きな変化を示しておらず、窒化処理の前後で7Ti と同様な変化を示した。20Crを基本とした20Cr-X系３元合金でも、基本的な変化は20Crと同様であった。また、Fig.7.10および7.11に、7Ti-X 系および20Cr-X系合金の$i_{crit}$および$i_{min}$ の変化を示すが、この図からもいずれの３元合金も基本合金の7Ti および30Crと同程度の耐食性を示し、大きな変化はみられないことがわかる。



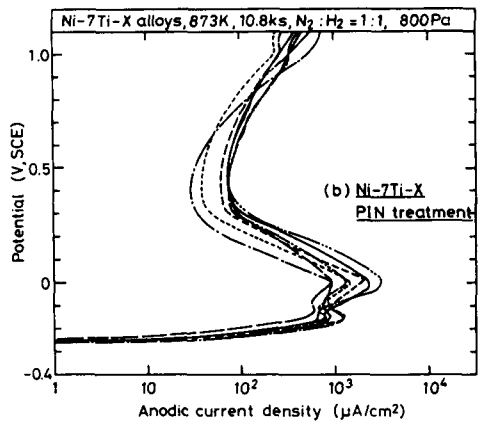
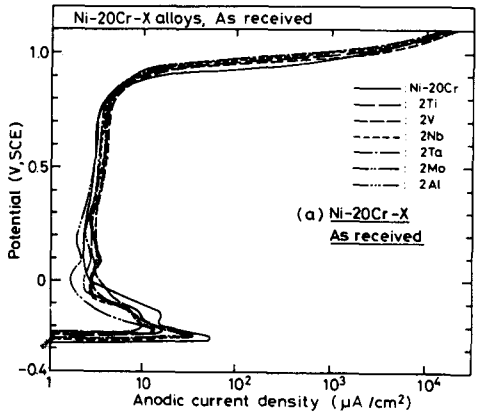




Fig.7.8 Anodic polarization curve for Ni-7Ti-X alloys



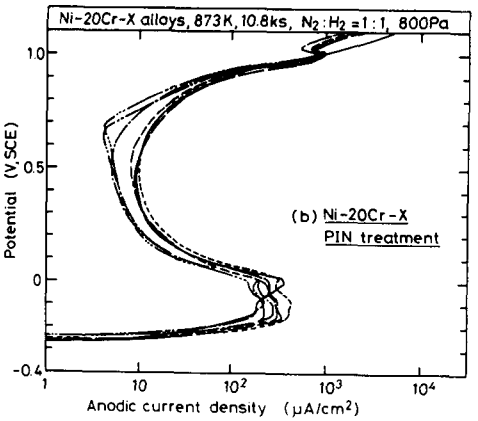




Fig.7.9 Anodic polarization curve for Ni-20Cr-X alloys

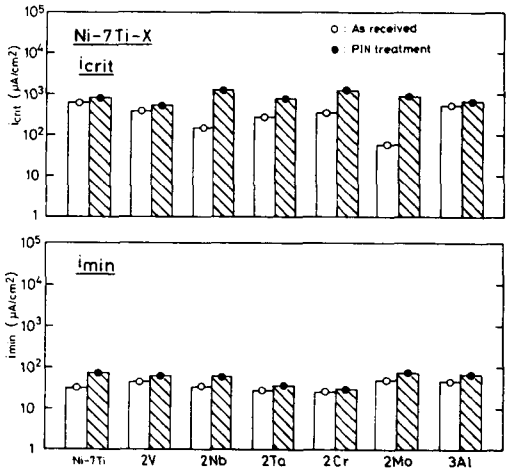



Fig.7.10 Comparison of $i_{crit}$ and $i_{min}$ in anodic polarization curve of Ni-7Ti-X alloys before and after PIN treatment

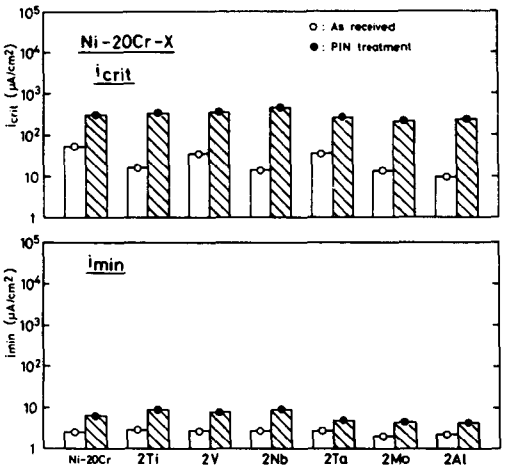



Fig.7.11 Comparison of $i_{crit}$ and $i_{min}$ in anodic polarization curve of Ni-20Cr-X alloys before and after PIN treatment

### ７．４．２　腐食試験後の試験片表面および断面組織観察結果

Fig.7.12に、純Niおよび窒化処理前後の各Ni２元合金の腐食試験後の各試験片の表面写真を示す。純Niでは試験片表面は全面腐食となってお

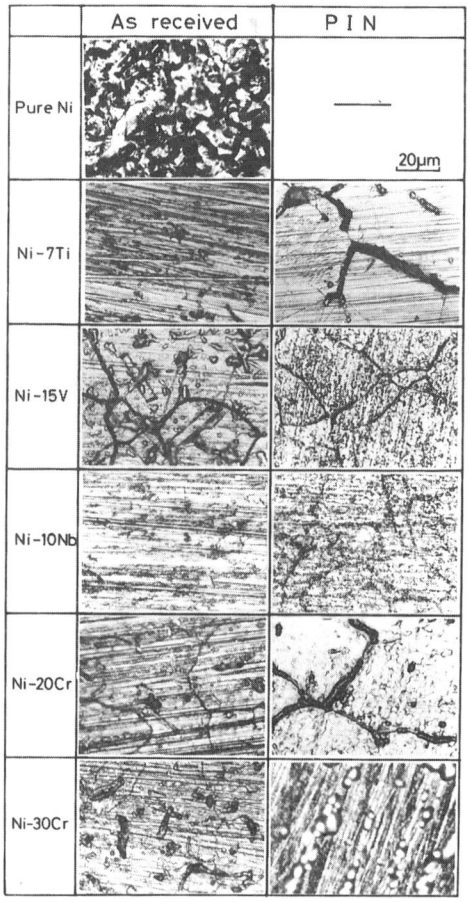



Fig.7.12 Surface appearance of tentative Ni binary alloys after anodic polarization analysis

り、非常に荒れた表面となっていた。これに対して各Ni２元合金では、その合金元素の種類および窒化処理の有無によって腐食の形態が異なっていた。まず、未処理材では、7Ti および10Nbでは全面腐食であり平滑な表面となっていた。その他の合金では、全面腐食に加えていずれもピ

ットや粒界腐食等の局部腐食が観察された。さらに各合金の窒化処理材では、全てこのような局部腐食が認められた。このことから、Fig.7.6に示したNi２元合金の分極電流は粒界部やピットの局部腐食と粒内の全面腐食との混成電流密度である事がわかる。

次に，Fig.7.13に腐食試験後のＰＩＮ処理材の断面組織写真を示す。Ni-Cr 系の30Crおよび20Crを除いて試験片表面近傍の粒界が窒化層中央部付近まで腐食されていた事が観察された。また、30Crおよび20Crの場

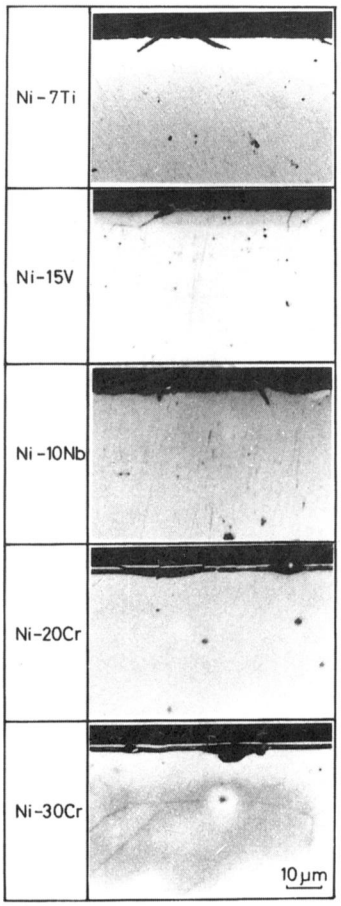



Fig.7.13 Microstructure on crosssection of nitrided Ni binary alloys after anodic polarization analysis

合、各試験片表面で粒界腐食およびピットの発生していた所では、二層に観察された窒化層のうち主に内層が腐食されており、窒化層直下に空洞が形成されているところも見られた。このためこれらの合金では、窒化層の外層の耐食性は良いものの内層が腐食されやすく、窒化層の剝離なども起こる可能性があると考えられた。

次にFig.7.14および7.15に、窒化処理した各Ni３元合金の腐食試験後の試験片表面および断面組織写真を示す。7Ti-X 系合金では、7Ti-3Al を除いて母合金の7Ti と比べ試験片表面および断面ともほとんど変化しておらず、試験片表面では結晶粒界およびピットの形成が認められ、また試験片断面では表面近傍の粒界の腐食が認められた。これに対して、7Ti-3Al の窒化処理材では、TiおよびAlを固溶限一杯まで添加していたために窒化層中にγ’と考えられる粒子が形成されていたが、試験片表

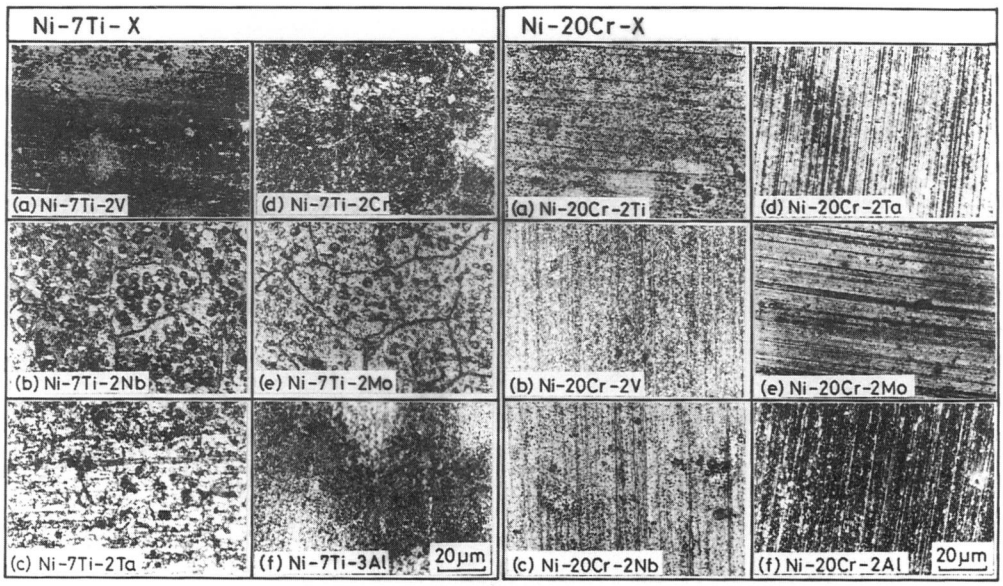



Fig.7.14 Surface appearance of nitrided Ni ternary alloys after anodic polarization analysis

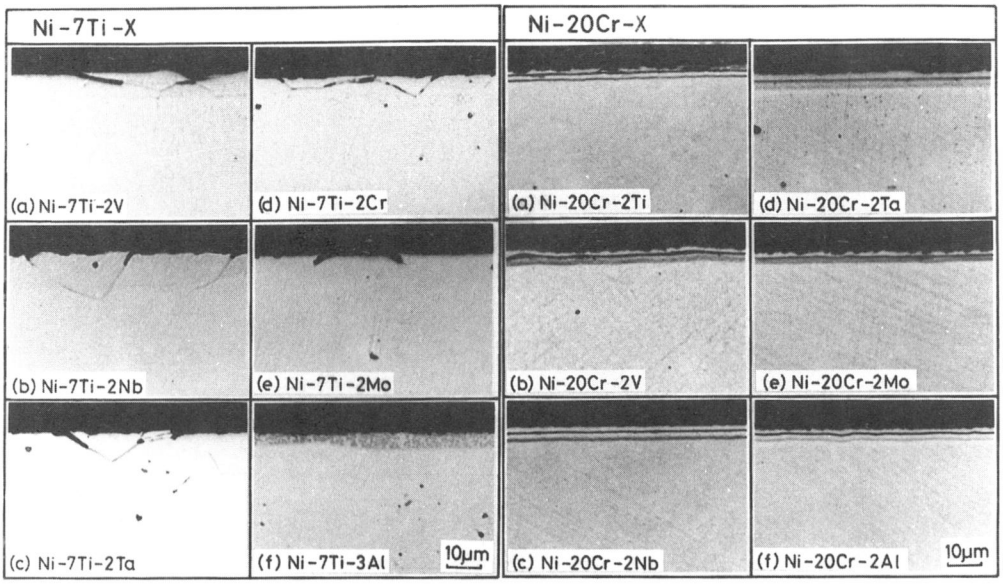



Fig.7.15 Microstructure on crosssection on nitrided Ni ternary alloys after anodic polarization analysis

面の局部腐食は認められず全面腐食となり、試験片表面近傍の粒界の腐食も認められなかった。次に、20Cr-X系合金の場合、母合金の20Crでは試験片表面の粒界腐食やピットおよび２層となっている窒化層のうち内層が選択的の腐食され、窒化層外層が剥離を起こしているところも観察されたが、３元合金ではこのような試験片表面の局部腐食および内層の選択腐食は起こっておらず、試験片表面が全面腐食されていく様子を示した。

### ７．４．３　試作ニッケル合金の耐食性の評価

ＰＩＮ処理による試作Ni２元および３元合金のアノード分極曲線および腐食形態の変化を考慮して、これらの合金の耐食性を次のように評価した。

まずNi２元合金では、アノード分極曲線の分極電流は、Ni-Cr 系合金の20Crおよび30Crが最も低い値を示したが、これらの合金のＰＩＮ処理材では試験片表面でピットや粒界腐食の生じていた場所では窒化層の剥離する可能性があるため、ＰＩＮ処理後の耐食性に問題がある。同様に15V では、不動態域の電流密度が純Niに比べ著しく大きく耐食性に問題がある。これらに対して7Ti および10Nbでは、ＰＩＮ処理による分極電流の変化が小さく、かつNi-Cr 系合金に見られた剥離も起こらないことから、ＰＩＮ処理前後での耐食性の変化が小さいと考えられ、さらに表面硬さおよび窒化層厚さの点で10Nbよりも7Ti がすぐれており、実用上は7Ti が好ましいと考えられた。

次に、Ni３元合金では、7Ti-X 系合金では母合金の7Ti と同様の分極曲線および腐食形態を示し、第３元素を添加してもＰＩＮ処理前後での耐食性には大きな変化は示さなかった。これに対して、20Cr-X系合金では、分極電流の変化は20Crと同様であるが、その腐食形態は第３元素の添加で大きく変化していた。すなわち、母合金の20CrのＰＩＮ処理材では試験片表面のピットや粒界腐食を示したが、第３元素の添加で各合金とも試験片表面の全面腐食となり、このため20Crや30Crに見られた窒化層の剥離は起こっておらず、腐食形態が改善され耐食性の向上が認められた。　また、20Cr-X系合金とSUS304を比較すると、SUS304がＰＩＮ処理によって著しく耐食性が低下するのに対して、20Cr-X系合金ではＰＩＮ処理による分極電流の変化が小さく、かつその腐食形態も良好なことから、実用上十分使用できる可能性があると考えられた。

## ７．５　結　言

ＰＩＮ処理した試作Ni２元および３元合金について大越式摩耗試験機を用いた摩耗試験およびアノード分極曲線測定法により腐食試験を行ない、ＰＩＮ処理前後での耐摩耗性および耐食性の変化を検討した。得ら

れた結果をまとめると次のようになる。

（１）　大越式摩耗試験法による、試作Ni合金の摩擦速度に対する摩耗特性は、ＰＩＮ処理を行なっていない母材では基本的に鉄鋼材料と同様で、低い摩耗速度で比摩耗量の極大値を示し、摩擦速度の増加とともに比摩耗量がいったん低下し高速側で再び増加する傾向を示した。

（２）　いずれの合金もＰＩＮ処理によって耐磨耗性は処理前より著しく向上した。特に表面硬さがHv700 までは硬さの増加とともに耐磨耗性は著しく向上した。また窒化層を表面に薄くても形成させると急激に耐磨耗性が向上することがわかった。さらに、Ni３元合金ではＰＩＮ処理を行なっていない母材の耐摩耗性もNi２元合金に比べ向上することがわかった。

（３）　試作Ni２元および３元合金の分極曲線の変化は、各合金とも活性態域，不動態域および過不動態域を示す典型的な分極曲線となった。また、２元合金の15V を除き各合金の分極電流は純Niに比べ小さく、合金化することで耐食性が向上した。

ＰＩＮ処理材では未処理材に比べ分極電流が増加しており、耐食性が低下していたが、その増加の程度はステンレス鋼と比較すると小さく、試作Ni合金ではＰＩＮ処理前後での分極電流の変化が小さいことがわかった。

（４）　腐食試験後の試験片表面および断面組織観察より、7Ti および10Nbの未処理材では試験片表面は全面腐食となったが、その他の合金ではピットや粒界腐食が認められた。さらにＰＩＮ処理材では合金系の種類により腐食形態が異なっていた。このうちNi２元合金および３元合金の7Ti-X 系合金ではピットおよび粒界の腐食が認められ局部腐食を生じていたが、20Cr-X系合金では全面腐食となる傾向を示した。特に２元合金の20および30Crでは窒化層が剥離した箇所も認められたが、３元合金の20Cr-X系合金ではこのような窒化層の剥離は認められず、腐食特性の

改善が可能なことがわかった。

（５）　ＰＩＮ処理による試作Ni合金の窒化層の表面硬さ，窒化層厚さおよび耐摩耗性、さらにはアノード分極曲線の変化，窒化層の腐食形態を考慮すると、実用上有効な合金としてはNi２元合金では7Ti および３元合金では20Cr-X系合金であると考えられた。

# 第８章 総 括

本研究は、工業的に表面硬化法の確立されていないニッケル(Ni)に窒化物生成元素を添加した試作Ni合金を製作し、これらの試作合金にプラズマイオン窒化（ＰＩＮ）処理を行なうことで表面硬化の可能性を検討し、ニッケル合金の表面窒化硬化に有効な合金元素の種類および窒化処理条件，窒化硬化特性およびその窒化硬化機構を解明したものであり、さらに、実用ニッケル合金の窒化硬化特性，ホローカソード放電を利用して窒化速度の迅速化および窒化処理後の耐摩耗性および耐食性について検討したものである。

本研究で得られた結果は各章で詳しく述べたが、本章では主要な結果を以下で総括する。

第１章は緒論であり、一般的な表面硬化法およびニッケルとその合金に対する表面硬化処理の適用状況とその問題点について考察することにより本研究の必要性およびその目的について述べた。

第２章では、窒化物生成元素を単独に添加したNi２元合金のうち Ni-30Crを用い、これらの合金に窒化温度，窒化時間，雰囲気ガスの組成および圧力，投入電力等の窒化処理条件を種々に変化させてプラズマイオン窒化処理を行ない、窒化処理後の表面硬さおよび窒化層厚さに及ぼすこれら処理条件の影響を検討した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

（１）　ＰＩＮ処理後の試験片表面硬さは、その窒化層厚さが４μm 以下の場合、窒化層直下の母材硬さの影響を受けることがわかった。このため、窒化条件によって窒化層厚さが薄い場合には、表面硬さは窒化層硬さよりも低く測定されることがわかった。

（２）　処理温度を673 ～1073K と変化させて、ＰＩＮ処理に及ぼす窒

化温度の影響を検討した。窒化温度が673Kから850K程度の範囲では表面硬さは窒化温度とともに上昇するが、それ以上の窒化温度では逆に低下する傾向を示し、表面硬さは850K前後で最高硬さを示した。これは850Kより低温側では窒化層厚さの影響を受けたために、また高温側では窒化層そのものの硬さが低下したためである。窒化層厚さに対しては、窒化温度とともに窒化厚さも増加した。

（3）　ＰＩＮ処理に及ぼす窒化時間の影響を検討するために窒化時間を3.6 ～32.4ksと変化させて窒化処理を行なった。その結果、窒化時間は窒化層の硬さにはほとんど影響しないことがわかった。また、窒化層厚さは窒化時間とともに増加し,Ni-30Crでは3.6ks 以上で放物線則とことがわかった。

（4）　雰囲気ガス組成、とくに雰囲気中の窒素混合比はＰＩＮ処理後の窒化層厚さに影響し、窒素分圧の増加と共に窒化層厚さは増加する傾向を示した。　しかし、純窒素で窒化処理した場合、窒化層が形成されず、これは雰囲気中の残留酸素の影響を受けたためと考えられた。また窒素混合比が50% 程度までは表面硬さは増加する傾向を示したが、形成される窒化層が薄いために母材硬さの影響を受けたためである。窒素混合比が50% 以上では表面硬さはほとんど変化しておらず、窒素混合比は窒化層の硬さには影響していなかった。

（5）　雰囲気ガス圧を270 から1330Paまで変化させてＰＩＮ処理を行なったが、この圧力の範囲では表面硬さ及び窒化層厚さはほとんど変化しておらず、雰囲気圧力はＰＩＮ処理にほとんど影響しなかった。

（6）　ＰＩＮ処理炉の陰極基板の大きさを変化させ、グロー放電の維持に必要な放電電流および放電電圧を、それぞれ280 ～470Vおよび14～24A/m$^2$ と変化させてＰＩＮ処理に及ぼす両者の影響を検討した。その結果、本研究の範囲内では放電電圧および電流はＰＩＮ処理にはほとんど影響しないことがわかった。

第３章では、代表的な窒化物生成元素であるⅣa 属(Ti,Zr,Hf), Ⅴa 属(V,Nb,Ta) , Ⅵa 属(Cr,Mo) 元素およびMn, Fe, AlおよびSiの13元素をそれぞれ単独に添加した試作Ni２元合金を試作し、これらにプラズマイオン窒化処理を行なうことで、Niの表面硬化に有効な合金元素を明らかにした。さらに、Ni合金の表面硬化機構について考察を行なった。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

（１） Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Cr,Mo,Mn,Fe,Al およびSiをそれぞれ単独に添加したNi２元合金はＰＩＮ処理によっていずれも表面硬化した。その表面硬さは合金元素の種類およびその合金量さらには窒化温度によって異なっていた。各合金系での最高硬さは合金量が最も多い場合に認められた。Hv500 以上の高い表面硬さの得られた合金はTi,V,Nb およびCr添加合金で、窒化温度が850K前後でそれぞれ最高表面硬さを示した。これに対して、Zr,Hf,Ta,Al,Si,Mo,FeおよびMn添加合金では、表面硬さへの窒化温度の影響は小さく、固溶限まで添加してもHv400 以下であった。

さらに、表面硬さは合金量の増加とともにほぼ直線的に増加し、各合金の合金量に対する表面硬さの平均増加率は周期率表の族分類では次のようになった。

Ⅳa (Ti,Zr,Hf)＞Ⅴa (V,Nb,Ta) ＞{ Ⅲb Al, Ⅵa (Cr,Mo),Ⅳb (Si)} ＞{ Ⅶa (Mn), Ⅷ(Fe)}

これらの合金のうち、Ni合金の表面硬化に対して特に有効な合金元素は表面硬さの増加率が大きくかつNiへの固溶限の大きなTi,V,Nb およびCrであり、それらの有効添加量は、Tiで4wt%, V,NbおよびCrでそれぞれ10 wt% 以上であることがわかった。

（２） 窒化硬化に対する各合金元素の寄与を、合金量に対する表面硬さの増加率（ΔHv/wt%, なお、ΔHv＝表面硬さ－母材硬さ） として求めると、各合金について次のようになった。

Zr:260, Hf:105, Ti:100, Nb:50, V:40, Ta:30, Al:25, Cr:20,

Si:15,Mo:10, Fe:7, Mn:4

（3） ＰＩＮ処理後の試験片断面で窒化層の認められた合金は、TiおよびNb添加合金の合金量が4wt%以上、V およびCr添加合金の10wt% およびMn添加合金の30wt% 以上の場合のみで、その他の合金では窒化層は認められず、試験片表面近傍の粒界が観察されたのみであった。これら合金の窒化層の成長は、窒化時間が1.8ks 以下の窒化初期では一次則に従い、グロー中の窒素と試験片表面原子の直接反応による表面反応支配によって窒化層が形成されることがわかった。しかし、窒化時間が1.8ks 以上の長時間側では窒化層の形成はほぼ放物線則に従い、窒素の拡散によって窒化層が成長していくことがわかった。さらに窒化層厚さの増加に対する各合金元素の効果はTi＞Nb＞V ＞Crの順となり、厚い窒化層を得るためにはTiが最も効果的であることがわかった。

（4） Wagnerの内部酸化の解析を利用して、窒化時間が3.6ks 以上でのNi-Cr 合金の窒素の透過能（$N_N^{(s)} D_N$）を求めた。$N_N^{(s)} D_N$ は、合金量および窒化温度とともに増加する傾向を示した。さらに、合金量零、すなわち、純Niの$N_N^{(s)} D_N$ を外挿によって求めたところ、$N_N^{(s)} D_N$ の活性化エネルギは、42.9kJ/molとなった。

（5） 窒化層の認められた合金について、窒化層中での窒素および各合金元素の濃度分布を測定したところ、窒化層中には窒素のみが濃化しており、各合金元素およびNiの濃度分布は窒化層中と母材中ではほとんど変化していなかった。さらに、これら窒化層のＴＥＭ観察では、窒化層中には各合金の窒化物が析出しており、このことから、Ni合金の窒化層は窒化物の分散析出層，いわゆる内部窒化層であることがわかった。

（6） ＰＩＮ処理後の試験片表面のＸ線回折の結果、Zr,Hf,TaおよびSi添加合金を除いて、いずれも、各合金元素の窒化物が認められた。また、高い表面硬さを示したTi,V,Nb およびCr添加合金では、いずれも窒化物および窒化層マトリックスの回折線はブロードとなり、この窒化層

マトリックスの回折線の幅と表面硬さの間にはよい相関性があることがわかった。またこれら合金系では、窒化温度の低下および合金量の増加とともに窒化層マトリックスの回折線の幅は増加していた。窒化温度に対する回折線の幅の変化はCr＞V ＞Nb＞Tiとなり、これは窒化温度に対する表面硬さの減少する傾向と一致していた。さらに、合金量に対する回折線の幅の増加率はTi＞Nb＞V ＞Crとなり、これは表面硬さの増加に対する合金元素の効果と一致していた。以上のことから、ＰＩＮ処理でのNi合金の表面硬化は窒化層中に形成した窒化物による窒化層マトリックスの格子歪によることがわかった。さらにこの格子歪を増加させる合金が硬さを増加させ、また格子歪は合金量とともに増加することがわかった。

（７）　ＴＥＭおよびＸ線回折結果から、窒化温度が低い、または高い表面硬さを示した場合、窒化層中には合金元素と窒素からなるＧ．Ｐ．が形成され、このためマトリックス中には大きな格子歪を形成することがわかった。さらに高温側での表面硬さの低下は、窒化物がマトリックスとの整合性の小さい粗大な安定相となったためマトリックス中の格子歪は小さく硬さが低下したことがわかった。

第４章では、窒化処理を行なったNi合金の表面硬さおよび窒化層厚さの増加をはかるために、第３章で得られたNi２元合金の表面硬化状況を基に、Ni-7Tiおよび20Crに新たに窒化物生成元素であるTi,V,Nb,Ta,Cr,MoまたはAlをそれぞれ単独に 2～3wt%を添加したNi３元合金を試作し、これらの合金にＰＩＮ処理を行なうことで表面硬さおよび窒化層厚さの増加に及ぼす第２添加元素の影響について検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

（１）　Ni２元合金に、さらに第２の窒化物生成元素を添加することにより、適当な窒化温度を選ぶことで、表面硬さおよび窒化層厚さを増加できることがわかった。　最高表面硬さは窒化温度が 873～973Kで認め

られ、Ni-7Ti系合金ではNbおよびCrの添加で、Ni-20Cr 系合金ではTiおよびTaの添加でそれぞれ Hv800～900 となった。また、母合金と同様な表面硬さの窒化温度依存性も認められ、これよりも低い窒化温度では表面硬さは温度とともに上昇し、高い窒化温度では低下した。さらに、各３元合金は２元合金に比べ高い窒化温度での硬さの低下が小さかった。

また、窒化層厚さはNi-7Ti系では、Nbの添加で基本合金の1.4 倍の約16μm（ 窒化温度873K，窒化時間10.8ks）となったが、その他の合金元素では13～14μmと母合金の7Ti と同様であった。また、20Cr系では、窒化層厚さは４～５μm と、母合金よりも若干増加した程度であった。

（２） 各合金元素の表面硬さの増加率を利用して、Ni合金のＰＩＮ処理後の表面硬さの推定式を次のように求めた。

$$(Hvs)_E = 260[Zr]+105[Hf]+100[Ti]+50[Nb]+40[V]+30[Ta]+25[Al] +20[Cr]+15[Si]+10[Mo]+7[Fe]+4[Mn]+130 \quad (\pm 15\%) \qquad ----(4.1)$$

ただし(4.1) 式中の［元素記号］はそれぞれの合金元素の添加量(wt%)であり、また130 はＰＩＮ処理後の純Niの表面硬さ、±15% は硬さ測定の実測値から考慮した、実測値のバラツキの範囲である。なお、(4.1) 式は、窒化処理条件が873K，10.8ks，$N_2$ ：$H_2$ ＝１：１，800Pa においてのみ成立するものである。この(4.1) 式を用いてNi３元合金のＰＩＮ処理後の表面硬さの推定が可能であった。

（３） 窒化層のＴＥＭ観察の結果、窒化層中には基本合金と同様に微細な窒化物が形成されており、 7Ti-X系，20Cr-X系でそれぞれTiN およびCrN が認められたが、第３元素の窒化物は同定されなかった。これら窒化物は基本合金のNi３元合金に比べいずれも高い析出密度および小さな粒径を示した。さらに、試験片表面のＸ線回折結果でも窒化物としてそれぞれの基本合金の合金元素であるTi，Crの窒化物TiN，CrNが認められ、第３元素の窒化物は同定されなかった。

（４）　X線回折結果より、Ni３元合金も基本合金と同様に窒化物，窒化層マトリックスおよび母材の回折線が認められた。これら窒化物および窒化層マトリックスの回折線はブロードとなっており、窒化物の析出に伴う窒化層マトリックス中での格子歪によって硬化したことがわかった。さらに、３元合金では基本合金に比べ窒化層マトリックスの半値幅が広がるが、これは第３元素の添加で窒化層中に形成される窒化物の粒径が小さくかつその析出密度が増加したために、窒化層マトリックス中での格子歪が増加したためであり、このため２元合金よりも高い表面硬さを示したと考えられた。

第５章では、市販Ni基合金のInconel 600, 625および713C, Udimet 500, Hastelloy B, C およびG, MonelおよびPermalloy にプラズマイオン窒化処理を行ないその硬化特性について検討を行なった。得られた結果をまとめると次のようになる。

（１）　窒化物生成元素の添加されていないMonel では硬化していなかったが、各種窒化物生成元素の添加されているInconel 600, 625および713C, Udimet 500, Hastelloy B, CおよびG,およびPermalloy では表面硬化が可能であった。特に高い表面硬さを示した合金は、Inconel 600, 625 および713C, Udimet 500, Hastelloy B ,CおよびG,であり、Ni２元および３元合金と同様に表面硬さは窒化温度依存性を示し、最高硬さは窒化温度が923K前後で認められ、Hv500 ～1100となった。

（２）　第４章で求めた窒化処理後の表面硬さの予測式は、実用Ni合金に対しても有効であった。このため、(4.1)-式を用いてNi合金のＰＩＮ処理後の表面硬さが推定できると考えられた。

（３）　これらの合金の窒化層も主要合金元素窒化物の析出層であり、窒化層の形成は初期段階は直線則となり、その後放物線則に従う拡散支配となった。

（４）　合金中にγ’ ($Ni_3Al$, $Ni_3(Al,Ti)$)を形成している場合、窒

化層最表面を除き、窒化層中ではγ'はほとんど分解せず存在していると考えられた。

（５）　窒化処理後の試験片表面のＸ線回折より、実用Ni合金も窒化層中の格子歪と表面硬さには良い相関性があり、高い硬さを示した合金では大きな格子歪を示した。このことから、Ni合金のＰＩＮ処理では、窒化物の析出に伴う窒化層マトリックスの格子歪で硬化することがわかった。

第６章では、２枚の平行平板陰極によるホローカソード放電をＰＩＮ処理に適用し、窒化速度の迅速化の可能性について検討した。そしてオーステナイト系ステンレス鋼SUS304，フェライト系ステンレス鋼SUS430およびNi基耐熱合金のInconel 625 およびUdimet 500に対して２枚の試験片間距離を種々の雰囲気圧力のもとで変化させることでホローカソード放電の効果を変化させ、窒化層厚さおよび硬さの変化について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

（１）　平行平板型のホローカソード放電法をＰＩＮ法に適用することにより、窒化層の硬さの低下をまねくことなく、また、特別な装置を使用することなく通常のＰＩＮ法に比べ約２倍の窒化層形成速度が得られた。

（２）　２枚の対向する試験片間距離には、最も速い窒化速度の得られる最適距離$D_{op}$が存在した。試験片間距離がこれよりも大きい場合には窒化層厚さは減少し、逆に小さい場合には阻止グロー状態のために窒化層は形成されなくなる傾向にあった。この$D_{op}$は雰囲気圧力で異なり、800Pa および1330Paで3mm ，270Pa で5mm ，80Paで15mmと雰囲気圧力の低いほど大きくなる傾向にあった。しかし、これら$D_{op}$はいずれもそれぞれの圧力での陰極暗部の厚さの２～３倍の値であった。

（３）ホローカソード放電法では試験片間距離が最適距離$D_{op}$の場合、同一窒化温度を維持するための放電電圧および電流は、通常のＰＩＮ法

に比べ小さく、このため投入電力も少なく、省エネルギーの観点からも有効であった。

第７章では、試作Ni２元および３元合金について、ＰＩＮ処理後の耐摩耗性および耐食性をそれぞれ大越式迅速摩耗試験法およびアノード分極曲線測定法によって検討し、Ni合金の耐摩耗性および耐食性に及ぼすＰＩＮ処理の影響について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

（１）　大越式摩耗試験法による試作Ni合金の摩擦速度に対する摩耗特性は、ＰＩＮ処理を行なっていない母材では基本的に鉄鋼材料と同様であり、低い摩耗速度で比摩耗量の極大値を示し、摩擦速度の増加とともに比摩耗量がいったん低下し高速側で再び増加する傾向を示した。

（２）　各合金のＰＩＮ処理後の耐磨耗性を評価したところ、いずれの合金もＰＩＮ処理によって耐磨耗性は処理前より著しく向上した。特に表面硬さがHv700 までは、硬さの増加とともに耐磨耗性は著しく向上した。また窒化層を表面に薄くても形成させると急激に耐磨耗性が向上することがわかった。さらに、Ni３元合金ではＰＩＮ処理を行なっていない母材の耐摩耗性もNi２元合金に比べ向上することがわかった。

（３）　試作Ni２元および３元合金の分極曲線の変化は、各合金とも活性態域，不動態域および過不動態域を示す典型的な分極曲線となった。また、２元合金の15V を除き各合金の分極電流は純Niに比べ小さく、合金化することで耐食性が向上した。

ＰＩＮ処理材では未処理材に比べ分極電流が増加しており、耐食性が低下したが、その増加の程度はステンレス鋼と比較すると小さく、試作Ni合金ではＰＩＮ処理前後での耐食性の変化が小さいことがわかった。

（４）　腐食試験後の試験片表面および断面組織観察より、7Ti および10Nbの未処理材では試験片表面は全面腐食となったが、その他の合金ではピットや粒界腐食が認められた。さらにＰＩＮ処理材では合金系の種

類により腐食形態が異なっていた。このうちNi２元合金および３元合金の7Ti-X 系合金ではピットおよび粒界の腐食が認められ局部腐食を生じていたが、20Cr-X系合金では全面腐食となる傾向を示した。特に２元合金の20および30Crでは窒化層が剥離した箇所も認められたが、３元合金の20Cr-X系合金ではこのような窒化層の剥離は認められず、腐食特性の改善が可能なことがわかった。

（５）　ＰＩＮ処理による試作Ni合金の窒化層の表面硬さ，窒化層厚さおよび耐摩耗性、さらにはアノード分極曲線の変化，窒化層の腐食形態を考慮すると、実用上有効な合金としてはNi２元合金では7Ti および３元合金では20Cr-X系合金であると考えられた。

第８章では本研究で得られた諸結果を総括した。

# 謝　辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科博士課程において、大阪大学溶接工学研究所教授松田福久博士の御指導と御教示を賜って遂行し得たものである。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学工学部生産加工工学科教授中尾嘉邦博士，同教授豊田政男博士，小林紘二郎博士および大阪大学溶接工学研究所教授牛尾誠夫博士より有益な御指示と御討論をいただいた。

また、本研究を進めるにあたり、大阪大学溶接工学研究所助手中田一博先生に終始懇切な御指導と御討論をいただいた。また元大阪大学溶接工学研究所助手中川博二博士より種々の御助言と御激励をいただいた。

さらに、琉球大学工学部エネルギー機械工学科糸村昌祐先生および同機械工学科屋良秀夫博士より種々の御激励をいただいた。

本研究の遂行にあたっては、大阪大学溶接工学研究所助教授池内建二博士，同技官塔本健次氏，大阪府立産業技術総合研究所曽根匠博士，日本ステンレス㈱木谷滋氏，近畿大学卒業生村上彰浩氏および多くの卒業生ならびに研究室の学生各位から多大の御協力をいただいた。また試料の製作のあたっては、日本ステンレス㈱、三宝伸銅㈱の関係各位より多大の御援助をいただいた。

本論文を終えるにあたり、これらの方々に心から厚く御礼を申し上げます。

# 参考文献


1) 竹田：”セラミックコーティング”，日刊工業(1988 年)
2) 黄，田畑：”高機能コーティング”，日刊工業(1987 年)
3) 例えば，中田：溶接技術(1987)No.10，p.107
4) 例えば，不二越表面技術研究会編：”知りたい表面硬化”，ｼﾞｬﾊﾟﾝﾏｼﾆｽﾄ (1988年)
5) 松沢ら：ツールエンジニア (1987) No.11 p.76
6) A.Fray : Stahl. U. Eisen., Vol.43 (1923) p.1271
7) 例えば，赤沢ら：鉄と鋼 Vol.49 (1963) No.10 p.1494
8) H.Bennek : Arch. Eisenhuttenw., Vol.18 (1944) p.61
9) H.Knuppel : Stahl. U. Eisen., Vol.78 (1958) p.1879
10) 中山：”イオン窒化法”，日刊工業(1984 年)
11) 喜多ら：日本金属学会誌，Vol.37 (1973) No.1，p.3
12) 広瀬ら：金属材料，Vol.13 (1973) No.4，p.85
13) 喜多ら：日本金属学会誌，Vol.38 (1974) No.7，p.854
14) 喜多ら：金属材料，Vol.15 (1975) No.7，p.26
15) 宇野ら：日本金属学会誌，Vol.41 (1977) No.3，p.225
16) V.A.Phillips et al.: TRANS. MET. SOC. AIME, Vol.242 (1968) No.11, p.2415
17) A.U.Seybolt : TRANS. MET. SOC. AIME, Vol.245 (1969) No.4, p.769
18) 曽根ら：熱処理，Vol.24 (1984) No.6，p.316
19) 枝村ら：日本金属学会誌，Vol.42 (1978) No.10，p.936
20) 枝村ら：日本金属学会誌，Vol.42 (1978) No.10，p.942
21) 高瀬ら：日本金属学会誌，Vol.40 (1976) No.7，p.663
22) 広瀬ら：熱処理，Vol.14 (1974) No.1，p.15
23) M.Liu :HIGH TEMPERATURE SCIENCE, Vol.10 (1978) No.1, p.53
24) B.Comcohob :高融点被覆，日ソ通信社(1973) p.151
25) F.Matsuda et al.:TRANS. JWRI, Vol.12 (1983) No.2, p.111
26) A.S.Rizk : Surface Technology, Vol.42 (1978) No.5, p.484
27) F.Matsuda et al.:TRANC. JWRI, Vol.12 (1983) No.11 p.97
28) 後藤ら：日本金属学会誌，Vol.31 (1967) No.9，p.600
29) 木村ら：日本金属学会誌，Vol.29 (1965) No.9，p.885
30) 道上ら：日本金属学会誌，Vol.41 (1977) No.6，p.551
31) 道上：日本金属学会誌，Vol.42 (1978) No.5，p.484

32) 中山：日本金属学会会報, Vol.14 (1975) No.2, p.111
33) 千早ら：日本金属学会誌, Vol.39 (1975) No.2, p.156
34) M.Hudis : J. Appl. Phys., Vol.44 (1973) No.4, p.1489
35) M.Hansen : "Constitution of Binary Alloys",(1958) McGRAW-HILL
36) 玉本：日本電子工業技術資料(1985) 10 月
37) 粟津ら：第３回先端評価技術研究会(1986) p.1
38) P.J.Burnett et al.: Thin Solid Films, Vol.148 (1987) p.41
39) 枝村ら：日本金属学会, Vol.42 (1978) No.11, p.1066
40) E.T.Turkdougan : "Physical Chemistry of High Temperature Technology" ACADEMIC PRESS (1980)
41) H.M.Tomlinson : Phil. Mag. Ser., Vol.3 (1958) No.8 p.867
42) 太刀川ら：日本熱処理技術協会第２１回学術講演会予稿集(1985) p.17
43) 幸田ら：”透過型電子顕微鏡法”コロナ社(1970)
44) キバリソフら：”高融点金属の窒化”日ソ通信社(1972)
45) M.Konuma et al.: J. Less-Common. Met., Vol.52 (1977) p.149
46) R.D.Whittle et al.: Metals Technology, Vol.11 (1984) No.6, p.231
47) 桑原ら：日本金属学会春季大会一般講演概要(1985) No.4, p.99
48) 今井：熱処理, Vol.25 (1985) No.4, p.185
49) 例えば, C.Wagner : Zeitshrift fur Elektrochemie, Vol.63 (1959) No.7, p.772
50) R.A.Rapp : CORROSION, Vol.21 (1965) No.11, p.382
51) 矢野ら：日本金属学会誌, Vol.45 (1981) No.10, p.1063
52) カリティ：”X線回折要論”アグネ社(1979)
53) R.Delhez et al.: Fres. Z. Anal. Chem., Vol.312 (1982) p.1
54) E.J.Mittermeijer : J. Appl. Cryst., Vol.15 (1982) p.308
55) E.J.Mittermeijer : "Heat Treatment,83" Metal Soc. London (1985) p.161
56) 矢野ら：日本金属学会誌, Vol.45 (1981) No.10, p.1063
57) A.Krawitz : Phil. Mag., Vol.316 (1975) p.697
58) K.H.Jack :"Heat Treatment,73",Metal Soc. London (1975) p.39
59) S.Yano et al.: Scripta Met., Vol.12 (1978) p.467
60) D.H.Jack : Acta Met., Vol.24 (1976) p.137
61) A.Rizk et al. : Surface Technology, Vol.11 (1981) p.415
62) 金子：日本金属学会報, Vol.8 (1969) No.8, p.532
63) 渡辺ら：鉄と鋼, Vol.61 (1975) No.9 p.2224
64) エンゲル：”プラズマ工学の基礎”, オーム社(1985)

65) B.Billon et al.:"Heat Treatment,84", Netal Soc. London (1986) p.35.1
66) B.Billon et al.: Surface Engineering, Vol.1 (1985) No.2, p.125
67) B.Edebhofer : Harterei-Tech. Mitt., Vol.30 (1975) No.4, p.204
68) Fils et al.: Surface Enginerring, Vol.5 (1989) No.2, p.151
69) 曽根：ジョイテック, (1989) No.8, p.79
70) 服部ら：防食技術, Vol.35 (1986) No.8, p.435
71) 大越ら：日本機械学会誌, Vol.21 (1955) No.107 第1部 p.555
72) 日本工業規格：鉄鋼、G0579
73) 江川：潤滑, Vol.19 (1974) No.12, p.897
74) 矢畑：日本金属学会誌, Vol.40 (1976) No.3, p.306
75) 高瀬：日本金属学会報, Vol.14 (1975) No.2, p.99

# 本研究に関係した発表論文

1．”Rapid Plasma Nitriding Process by means of Hollow Cathode Glow Discharge” TRANS. JWRI, Vol.16 (1987) No.2, p.139

2．”プラズマイオン窒化法によるNi合金の表面硬化　－非鉄金属材料のプラズマイオン窒化法による表面改質（第１報）－”，溶接学会論文集，Vol.5 (1987) No.4, p.22

3．”Surface Hardening of Ni Alloys by means of Plasma Ion Nitriding (PIN) Process (Report I)”， TRANS. JWRI, Vol.16 (1987) No.2, p.65

4．”プラズマイオン窒化法によるNi合金の表面硬化に及ぼす合金元素の影響　－非鉄金属材料のプラズマイオン窒化法による表面改質（第２報）－”，溶接学会論文集，Vol.6 (1988) No.3, p.436

5．”Surface Hardening of Ni Alloys by means of Plasma Ion Nitriding (PIN) Process (Report II) -Effect of Alloying Elements on Surface Hardening-” TRANS. JWRI, Vol.17 (1988) No.2, p.127

6．”ホローカソード放電を利用した高速プラズマイオン窒化法の検討　－非鉄金属のプラズマイオン窒化法による表面改質（第３報）－”，溶接学会論文集，Vol.8 (1990) No.2, p.267

7．”プラズマイオン窒化したNi２元合金の窒化層の微細構造と硬化機構　－非鉄金属のプラズマイオン窒化法による表面改質（第４報）－”，溶接学会論文集，Vol.9 (1991) No.2, p.304

8．”Ni-7TiおよびNi-20Cr 合金の表面窒化硬化に及ぼす第３元素の影響　－非鉄金属のプラズマイオン窒化法による表面改質（第５報）－”，溶接学会論文集，Vol.9 (1991) No.2, p.311