

## 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\*

—非鉄金属材料のプラズマイオン窒化法による表面改質 (第4報)—

松田福久\*\*, 中田一博\*\*, 眞喜志隆\*\*\*, 木谷 滋\*\*\*\*, 西尾安弘\*\*\*\*\*

### Microstructure and Hardening Mechanism of Nitrided Ni Binary Alloys\*

—Studies on Surface Modification of Nonferrous Metals by means of Plasma Ion  
Nitriding (PIN) Process (Report 4)—

by Fukuhisa Matsuda\*\*, Kazuhiro Nakata\*\*, Takashi Makishi\*\*\*, Shigeru Kiya\*\*\*\*  
and Yasuhiro Nishio\*\*\*\*\*

In order to investigate the hardening mechanism of Ni alloys by nitriding treatment, tentative Ni

\*原稿受付 平成2年8月29日 昭和62年度秋季全国大会で発表

\*\*正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding  
Research Institute of Osaka University

\*\*\*正 員 琉球大学工学部 Member, Faculty of Engineering,  
University of Ryukyus

\*\*\*\*非 会 員 日本ステンレス鋼直江津研究所 Nippon Stainless  
Co., Ltd. Naoetu Institute

\*\*\*\*\*正 員 近畿大学工学部 Member, Faculty of Engineering,  
Kinki University

binary alloys of Ni-7wt%Ti, Ni-15wt%V, Ni-10wt%Nb and Ni-30wt%Cr were intruded by plasma ion nitriding (PIN) process under various conditions of nitriding temperature from 673 to 1073K and nitriding time at 10.8ks in  $N_2+H_2$  mixed gas atmosphere of 800Pa.

Hardness of the nitrided layer was increased with decrease of nitriding temperature. From the X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy, it was considered that the hardening mechanism of Ni alloys by PIN process was due mainly to the lattice strain of the matrix of nitrided layer caused by dispersive precipitation of metastable nitrides of each alloying element. A lower hardness of the nitrided layer at higher nitriding temperature was owing to the decrease of lattice strain by coarsening of equilibrium nitride particles.

**Key Words:** Plasma nitriding, Ion nitriding, Nitriding, Nickel alloy, Surface hardening, Nitride

1. 結 言

第 1 報において、グロー放電を利用したプラズマイオン窒化 (PIN) 法により市販の Ni 基耐熱合金の窒化硬化の可能性について検討し、純 Ni では窒化硬化されないが、実用 Ni 合金の中でも Cr, Mo, Fe, Ta, Al 等の窒化物生成元素が添加されている合金では表面硬化が可能なることを報告した<sup>1)</sup>。さらに、第 2 報では Ni 合金の窒化硬化に特に有効な合金元素は Ti, V, Nb および Cr であり、これらの合金元素をそれぞれ一定量以上添加した試作 Ni 2 元合金では、最高硬さが Hv 500~800 の窒化硬化層が得られる事を報告した<sup>2)</sup>。しかし、Ni の様に安定な窒化物を形成せず、窒素をほとんど固溶しない金属やその合金への窒化処理の適用はほとんどなく、その硬化機構の解明はまだ不十分であり、本報では、X 線回折法および透過型電子顕微鏡 (TEM) によって窒化層微細構造の解析を行ない、Ni 合金の表面硬化機構について考察を行なった。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

Ni 2 元合金の中から、高い表面硬さを示し、かつ X 線回折における各回折線の変化が明瞭な Ni-7 Ti, -15 V, -10 Nb および -30 Cr (以下単に 7 Ti, 15 V, 10 Nb および 30 Cr と記す) を用い<sup>2)</sup>。それぞれの合金量は、7.19 wt%Ti, 14.87 wt%V, 9.97 wt%Nb および 29.54 wt%Cr である。各合金は、高周波溶解 (Ar 雰囲気) によって鑄造、熱間鍛造 (1273 K) その後焼なまし (1173 K × 3.6 ks) を行なった。試験片寸法は、20 × 10 × 3 mm で、窒化処理前に表面をエメリー紙による機械研磨および 23% 過塩素酸 + 77% 酢酸混合液で電解研磨し、アセトンで超音波洗浄を行なった。

2.2 実験方法

本研究で使用した PIN 処理装置およびその処理方法

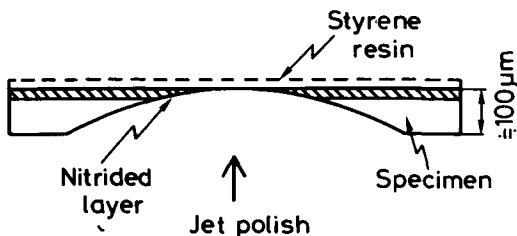


Fig. 1 Schematic illustration of specimen for TEM observation.

は前報と同様である<sup>1)</sup>。反応ガスは  $N_2$  と  $H_2$  の混合ガス (体積比 1 : 1, ガス圧 800 Pa) とした。また、窒化温度は 673~1073 K に変化させ、窒化時間は 10.8 ks 一定とした。PIN 処理後、各試験片表面および断面の硬さ測定、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。表面硬さ測定にはマイクロピッカース硬さ計 (荷重 0.1 N) を用いた<sup>1)</sup>。X 線回折にはディフラクトメータを用い、管電圧 40 kV, 管電流 20 mA で、湾曲単結晶 (グラファイト) で単色化した  $CuK\alpha$  線を用いた。

TEM 観察用試験片は、Fig. 1 に示すように、PIN 処理後の試験片を裏面から機械研磨して厚さを 100  $\mu m$  程度の薄板とした後、さらに試験片表面の保護のためにスチレン系の樹脂を塗布し、裏面よりジェット研磨法で研磨することにより作成した薄膜を用いた。電解液には 23% 過塩素酸 + 77% 酢酸を用い、15°C, 電圧 15 V で行なった。また、試験片表面には極薄い酸化膜が形成されていたため、窒化処理後の試験片表面を約 1  $\mu m$  程度電解研磨を行ない、酸化膜を完全に除いた後 TEM 観察用試験片を作成した。さらに、窒化層中に形成されていた窒化物の大きさおよび析出密度を、組織写真から測定し、窒化温度に対する窒化物の大きさおよび析出密度の変化、ならびに表面硬さとの関係を検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 窒化処理後の表面硬さ

Fig. 2 に各合金の表面硬さと窒化温度との関係を実線で示す。各合金の母材硬さは Hv 180~250 で、窒化処理前後での変化は認められなかった。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 850 K 前後で認められ Hv 550~800 と高い値を示した<sup>2)</sup>。このような低温側の表面硬さの低下は、窒化層厚さが薄いため、窒化層直下の軟らかい母材の影響を受けたためである<sup>1)</sup>。このことを確認するために 7 Ti および 30 Cr の窒化層断面硬さを測定した。図中の破線でそのヌープ硬さを示す。なお 15 V および 10 Nb では低温側での窒化層が極めて薄く、断面硬さは測定できなかった。このことから、これらの温度域での窒化層断面硬さは低下していないことがわかる。これに対して高温側では、窒化層厚さは増加したが、表面および断面硬さはいずれも低下しており、これは窒化層そのものの硬さが低下したためである。この高温側での硬さの低下について X 線回折法および TEM を用いて検討し、Ni 合金の窒化硬化機構について考察した。

3.2 試験片表面の X 線回折結果

Fig. 3 は 7 Ti の 723, 873 および 1073 K, Fig. 4 は

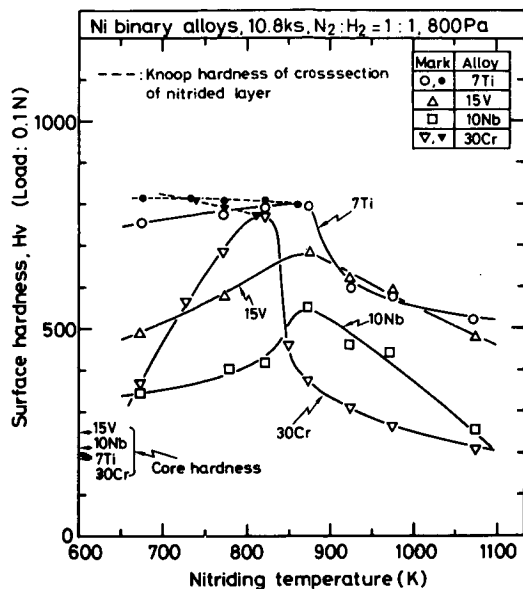


Fig. 2 Relation between surface hardness and nitriding temperature.

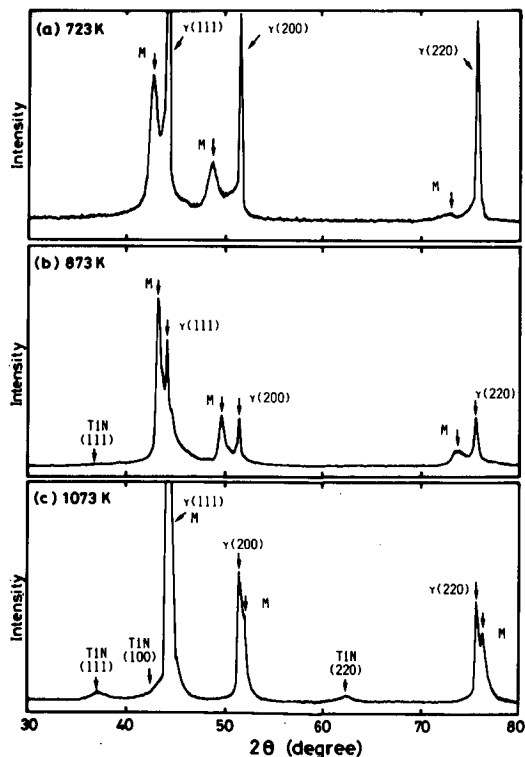


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ni-7Ti specimens after PIN treatment at (a) 723K, (b) 873K and (c) 1073K.

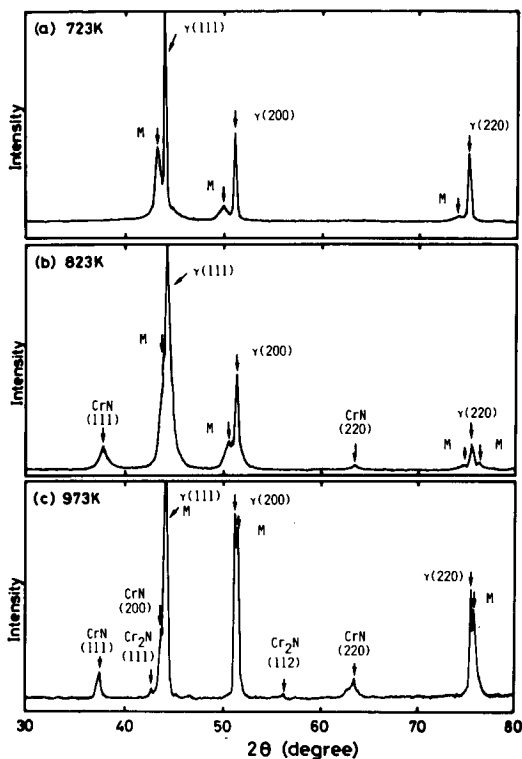


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of N-i30Cr specimens after PIN treatment at (a) 723K, (b) 873K and (c) 1073K.

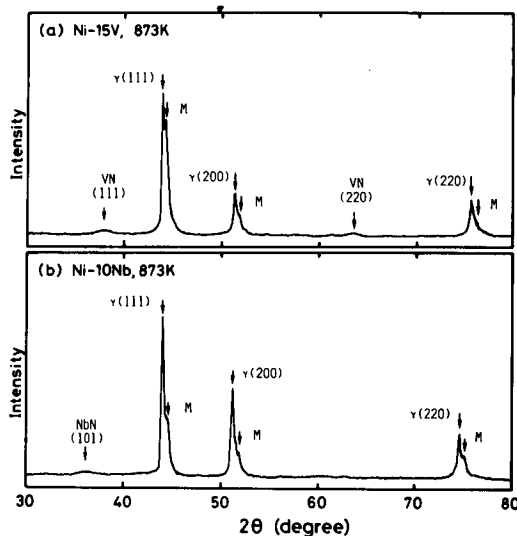


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of N-i-15V (a) and Ni-10Nb (b) specimens after PIN treatment at 873K.

30 Cr の 723, 823 および Fig. 5(a) および(b) は 15 V および 10 Nb の 873 K 処理後の X 線回折チャートを示す。既

報で報告したように、いずれも 3 種類の回折線が認められた<sup>1,2)</sup>。まず  $\gamma$  として示す窒化層下の母材からの回折線、次に窒化物として 7 Ti では TiN, 30 Cr では CrN

および窒化温度が高い場合は CrN および Cr<sub>2</sub>N, 15 V および 10 Nb ではそれぞれ VN および NbN である。さらに、図中に M として示す窒化層マトリックス (以後 M 相と呼ぶ) からの回折線である。Fig. 3 および 4 において回折線の形状に注目すると、母材  $\gamma$  の回折線は窒化温度によらずシャープであったが、窒化物および M 相の回折線は、窒化温度が低いほどブロードであり、特に各合金とも窒化温度が 723 K では窒化物の回折線は明瞭には認められなかった。しかし、窒化温度の上昇とともに各回折線シャープなものとなった。さらに、M 相の回折線は窒化温度の上昇とともに母相  $\gamma$  の回折線の低角度側から高角度側に移動する現象が認められた。また 15 V および 10 Nb でも窒化温度に対して同様な回折線の変化が認められた。

3.3 窒化層の TEM 組織

Fig. 6 は 7Ti の 723, 873 および 1073 K, Fig. 7 は 30 Cr の 723, 823 および 973 K 処理後の窒化層の代表的な TEM 組織, 回折斑点およびその回折図形を示す。TEM 組織からみて、7Ti の場合、いずれの窒化温度でも窒化層中には微細な析出粒子が認められた。この析出粒子は

窒化温度とともに粗大化し、723 K では約 6 nm で円盤状あるが、1073 K では約 10~15 nm で球状となった。また、析出密度は窒化温度の上昇とともに減少し、723 K では約  $6 \times 10^{22}/m^3$  から 1073 K では  $2.4 \times 10^{22}/m^3$  となった。回折斑点では、窒化温度が 723 K および 873 K ではマトリックス (Ni( $\gamma$ )) の斑点のみが認められたが、窒化物は確認されなかった。このため 723 K で形成されていた析出粒子が窒化物か否かは回折斑点だけでは確認できなかった。窒化温度の高い 1073 K では Ni( $\gamma$ ) とともに TiN が同定された。これらの回折斑点は、マトリックスの Ni( $\gamma$ ) と各面が平行であり TiN はマトリックスと各  $\langle 100 \rangle$  方向が平行な方位で析出していた。この様に 2 つの相が共存している場合、回折斑点は二重回折が起こる<sup>3)</sup> が本研究でも Ni( $\gamma$ ) および TiN の回折斑点は二重回折を起こしていた。また、723 K では薄い異相の存在を示すストリーク (streak) も認められた<sup>3)</sup>。しかし、823 K 以上ではこのようなストリークは認められず、さらに 973 K 以上では各回折斑点は形状も小さく、シャープであった。

30 Cr も、各窒化温度で窒化層中には微細な析出粒子

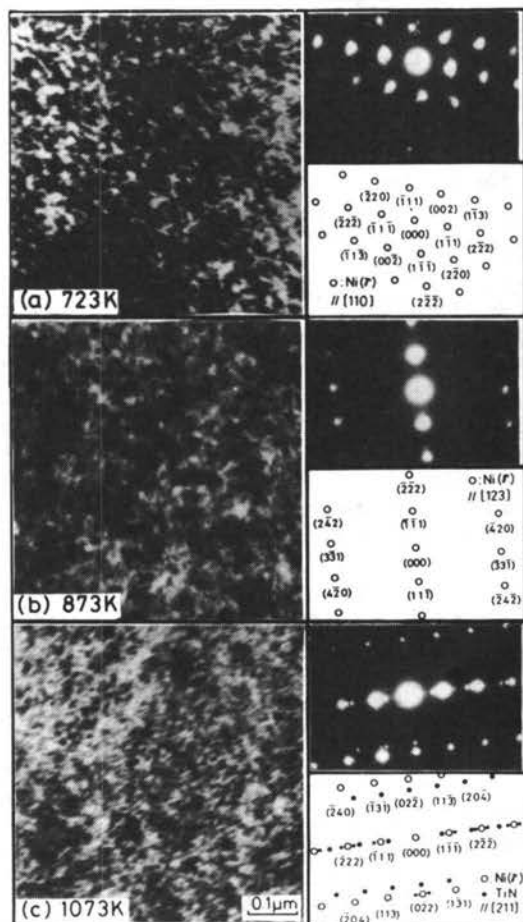


Fig. 6 Electron micrographs and diffraction patterns of Ni-7Ti treated at (a) 723K, (b) 873K, and (c) 1073K.

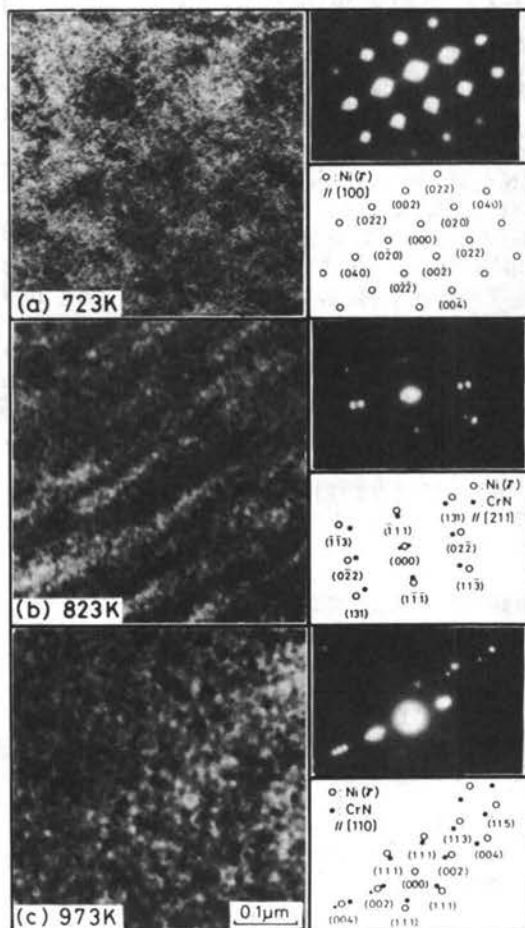


Fig. 7 Electron micrographs and diffraction patterns of Ni-30Cr treated at (a) 723K, (b) 823K and (c) 1073K.

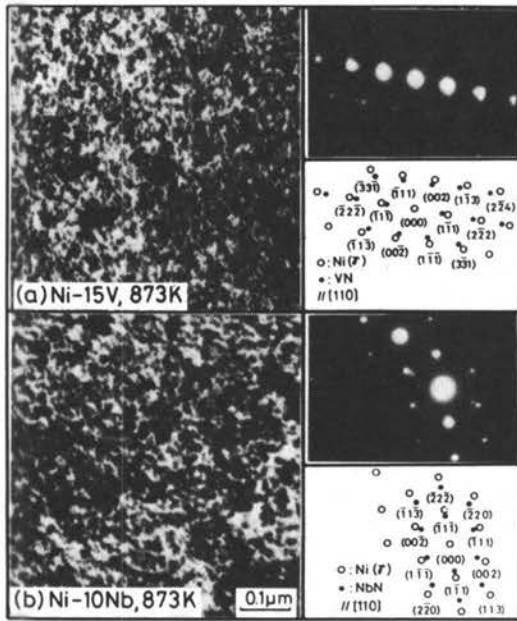


Fig. 8 Electron micrographs and diffraction patterns of Ni-15V (a) and Ni-10Nb (b) treated at 873K.

が認められたが、窒化温度が 723 K ではマトリックス (Ni( $\gamma$ )) の回折斑点のみで、窒化物の回折斑点は同定されず、823 K 以上で Ni( $\gamma$ ) とともに CrN が同定された<sup>\*</sup>。また 7 Ti と同様に窒化温度の上昇とともに析出粒子の粗大化および析出密度の減少が認められ、723 K で約 6 nm (円盤状, 析出密度  $8 \times 10^{22}/\text{m}^3$ ) から 1073 K で約 20 nm (球状,  $7.5 \times 10^{21}/\text{m}^3$ ) となった。また、各回折斑点の変化も 7 Ti と同様であり、低温側での 723 K ではストリークが認められるもの、高温側では各回折斑点は小さくシャープであった。これら CrN もマトリックスと各面が平行に析出しており二重回折が認められた。

さらに 15 V および 10 Nb も、これらと同様な微細組織および回折図形が認められた。その例として Fig. 8(a) および(b)に 15 V および 10 Nb の 873 K 処理の TEM 像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な粒子が析出しており、回折斑点からマトリックスの Ni( $\gamma$ ) および窒化物として VN および NbN がそれぞれ認められ、これら窒化物もマトリックスと各面が平行析出しており、二重回折を起こしていた。これらの TEM 組織観察から、PIN 処理によって Ni 2 元合金で形成される窒化層は、合金表面より内部に拡散してきた窒素が合金元素と結びついてその窒化物かそれに近い形の粒子を析出した分散析出層で、一般に内部窒化層<sup>9)</sup>と言われる構造であることが確認された。

次に、Fig. 9 に TEM 写真上で求めた各合金の析出粒子の析出密度およびその粒径と窒化温度との関係を示

\* なお、Cr<sub>2</sub>N は回折斑点からは確認されなかったが、これは窒化層が薄く、製作した箔膜が窒化層表面側を観察しているためであり、Cr<sub>2</sub>N は窒化層先端で形成されているためと思われる。

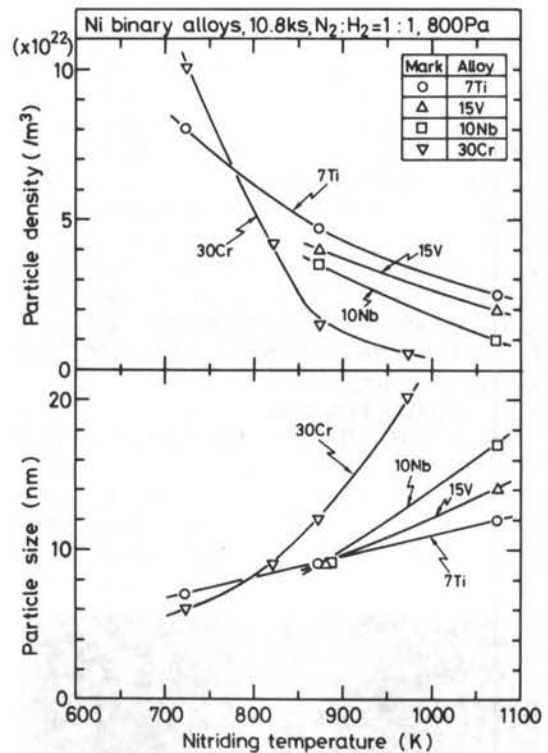


Fig. 9 Effect of nitriding temperature on precipitation particle size and density in nitrided layer.

す。なお析出粒子の大きさは、その直径 (長径) を測定した。また、15 V および 10 Nb では 850 K 以下では窒化層が薄く、箔膜が製作できなかった。いずれの合金も、窒化温度が低いほど粒子の粒径は小さく、析出密度は大きい。また、各合金の析出密度および粒径を比較すると、窒化温度の上昇ともなう析出粒子の粗大化および析出密度の大きい順は 30 Cr, 10 Nb, 15 V および 7 Ti となった。

### 3.5 窒化硬化機構に関する考察

#### 3.5.1 X 線回折法による硬化機構の考察

X 線回折結果より、高い硬さを示した低温側では窒化物や M 相の回折線はいずれもブロードになる傾向にあり、硬さの低下した高温側ではいずれもシャープであった。各合金の窒化温度と M 相の回折線の半値幅の関係を Fig. 10 に示す。M 相の回折線は、母材  $\gamma$  の (220) 面に相当している回折線から求めた。いずれの合金でも窒化温度が低いほど M 相の回折線の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、回折線がシャープになった。特に 30 Cr では、873 K 以上で窒化温度に対する M 相の半値幅の減少が大きかった。このような M 相の回折線の広がり、窒化物の析出ともなう M 層中の格子歪を表すと言われて<sup>5)</sup>。したがって、Fig. 10 は低温側ほど M 相中の格子歪が大きく、窒化温度の上昇とともに小さくなることを示唆している。このため硬さの低下していた高温側での表面硬さと M 相の半値幅の関係を検討した。その結果を Fig. 11 に示す。表面硬さと M 相の半値幅には良い相関性が得られており、

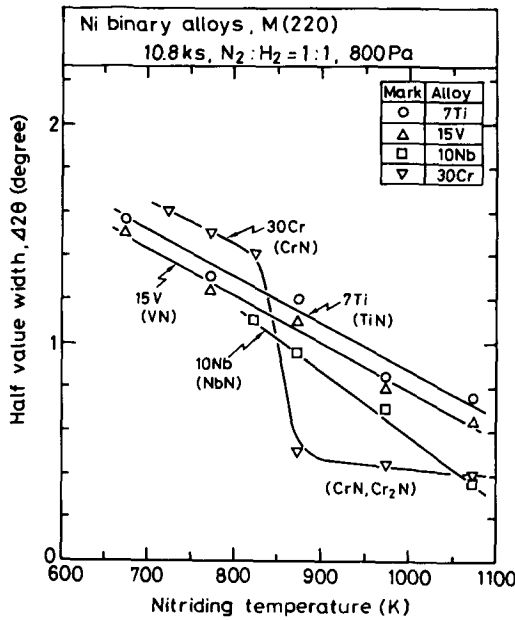


Fig. 10 Effect of nitriding temperature on the half value width of X-ray (220) diffraction of the matrix of nitrided layer.

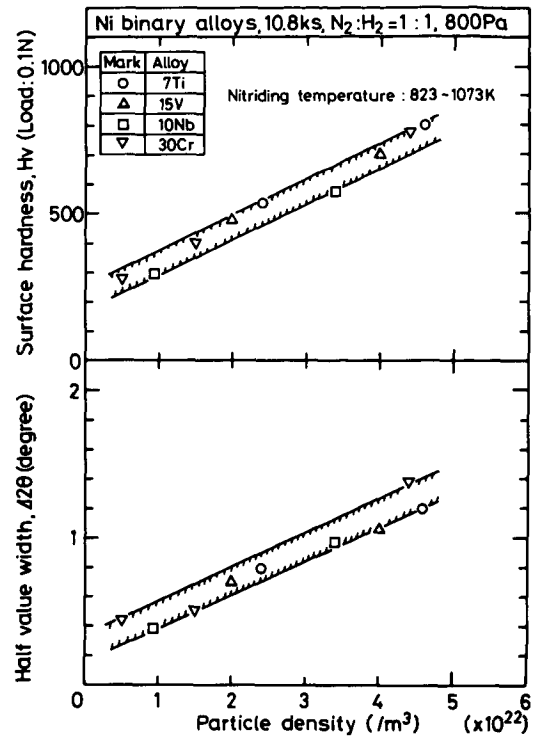


Fig. 12 Effect of nitride particle density on surface hardness and half value width of X-ray 220 diffraction of the matrix of nitrided layer.

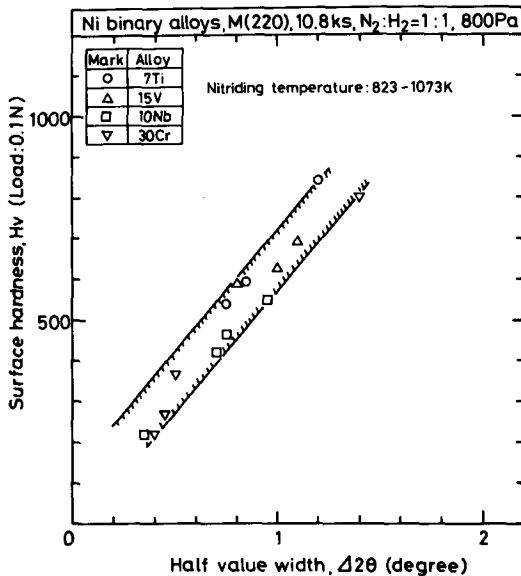


Fig. 11 Relation between surface hardness and half value width of X-ray (220) diffraction of the matrix of nitrided layer.

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、高温側で表面硬さの低下が起こるのは、窒化物の析出に伴うM相中の格子歪が、減少するためである。

3.5.2 析出粒子の性質および窒化層微細構造

次に、Fig. 12 および13に硬さの低下していた高温側

の各窒化温度での窒化物の析出密度および粒径とM相の回折線の半値幅および表面硬さの関係を示す。両者はそれぞれほぼ良い相関性が得られており、析出密度の増加および粒径の減少とともにM相の回折線の半値幅および表面硬さは増加した。つまり、窒化物が微細でかつ高い析出密度で析出した場合にM相中の格子歪が大きく硬さも高いことがわかった。このことから、高温側での硬さの低下は、析出している窒化物の粗大化と析出密度の低下によってM相の格子歪が小さくなるためと考えられた。

このように、析出粒子がマトリックスに対して大きな格子歪をとまって析出する場合、析出粒子はマトリックスと整合性があり、その析出状態には次の二つの場合があるとされている<sup>6)</sup>。すなわち、①析出粒子は安定相すなわち安定な窒化物で、その大きさが非常に小さい場合、または② GP 相を形成した場合である。この様に析出粒子が安定相か、または GP 相かの区別は、粒子の析出しているマトリックスの格子定数の変化、すなわち X線回折における回折線の位置の変化を測定することで判別されると言われている<sup>6-8)</sup>。例えば 7Ti を考えると、窒化によって母材の Ni-Ti 固溶体から Ti 窒化物が安定相として析出する場合、窒化層マトリックス (M 相) 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し、M相の組成は元の Ni-Ti 固溶体から純 Ni 側へ近づくことになる。したがって、その格子定数は母材よりも小さくなり、M相の回折線は母材の回折線

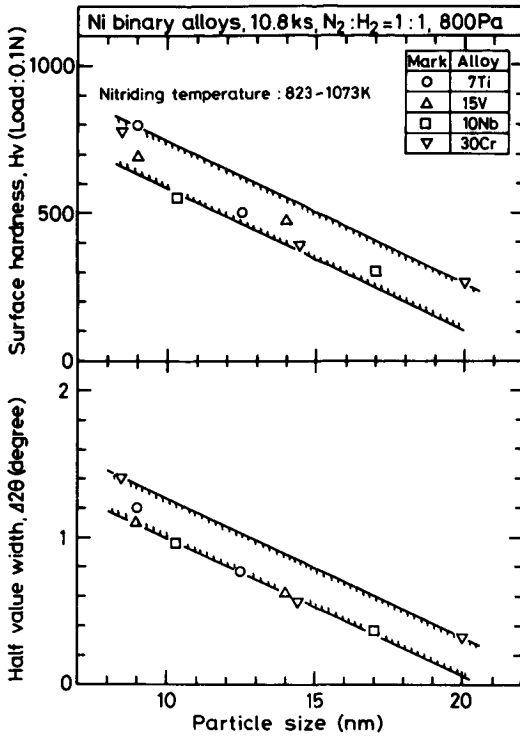


Fig. 13 Effect of nitride particle size on surface hardness and half value width of X-ray (220) diffraction of the matrix of nitrided layer.

よりも高角度側に生じる。

これに対して、窒化によって Ni-Ti 合金中に Ni-Ti-N の過飽和固溶体が形成された場合には、窒素が固溶することにより M 相の格子は膨張する。この過飽和固溶体から Ti と窒素からなる GP 相が形成されても M 相の格子定数は変化しないといわれている<sup>7)</sup>。このため窒化により GP 相が形成される時は M 相の格子は母材よりも膨張すると考えられ、その回折線は母材の回折線よりも低角度側に生じることになる。

Fig. 3 および 4 に示した X 線回折結果では、高い硬さを示した低い窒化温度では、M 相の回折線は母材よりも低角度側にあった。したがって、これらの窒化温度では析出粒子はマトリックスと整合性をもつ GP 相として形成されていると考えられ、このため M 相中に大きな格子歪を生じ硬化した。これに対して、硬さの低下していた高温側では、M 相の回折線は母材よりも高角度側にあり、このため、窒化物は安定相として形成されていた。さらに高温側での窒化物は粗大化しており、M 相と窒化物の整合性が小さく、このため M 相中の格子歪が小さくなり硬化の程度が低くなったと考えられる。なお、窒化処理によるこのような M 相の格子膨張は Mo-Ti や Fe-Ti, -Cr, -V, および -Mo 合金においても観察されており、いずれも GP 相の形成によると言われている<sup>8-10)</sup>。

以上まとめると、Ni 合金の窒化層の窒化温度による形成および硬化機構は模式的に Fig. 14 の様に示される。第 1 報で報告したように、Ni 合金の窒化層の成長

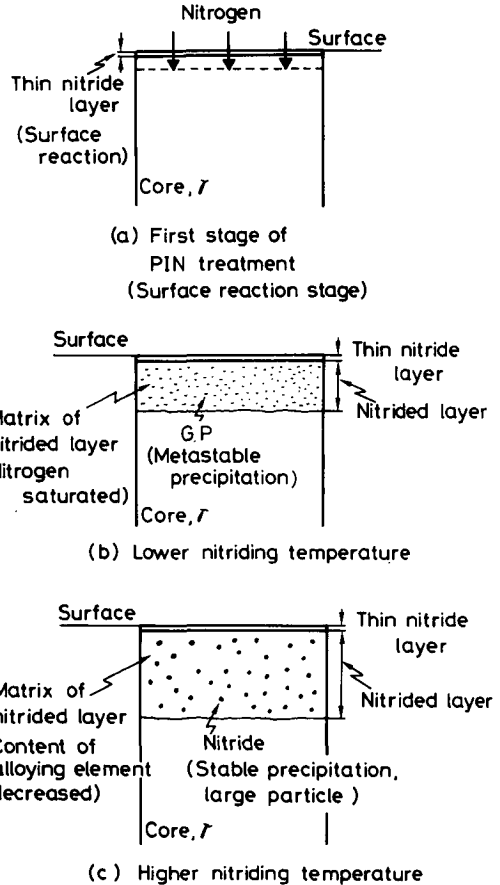


Fig. 14 Schematic illustration showing the structure of nitrided layer and hardening mechanism of Ni alloys at different nitriding stage of PIN process.

は窒化初期にはプラズマ中の窒素と合金中の窒化物生成元素との直接反応によってごく薄い窒化層が形成され、その後窒素の拡散支配となる<sup>1)</sup>。すなわち、まず初期段階として、極薄い表面反応層(窒化物層)が試験片表面に形成され、その後、窒素が内部に拡散し、窒化物の分散析出層、いわゆる内部窒化層を形成していく (Fig. 14 (a))。そして窒化温度が低い場合には (Fig. 14(b)), 窒化層中にはマトリックスと整合性をもつ GP 相またはそれに近い構造の相が形成され、このため M 相中には大きな格子歪が生じ窒化層の硬化をもたらす。これに対して、窒化温度が高い場合 (Fig. 14(c)) には、窒化層中に析出する窒化物は安定相となり、かつ窒化温度が高いため粗大化しマトリックスとの整合度も小さくなる。このため M 相中の格子歪も小さくなり、硬化の程度は低くなる。このようにして窒化温度が高いと表面硬さが低下する現象が生じたと考えられる。

#### 4. 結 言

本研究で得られた結果をまとめると次の様になる。

(1) PIN 処理後の窒化層の硬さは、本研究の範囲内では窒化温度が低い場合高く、窒化温度が高くなると低

下する温度依存性を示した。

(2) 窒化層の TEM 観察の結果、窒化層中には微細な析出粒子が認められた。析出粒子の析出密度および粒径は窒化層の硬さと良い相関性をもっており、析出密度の増加および粒径の低下とともに窒化層の硬さは増加する傾向を示した。

(3) 試験片表面の X 線回折の結果、Ni 合金の窒化硬化は、窒化層中での微細粒子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ことがわかった。

(4) Ni 合金の窒化硬化機構を TEM 観察および X 線回折結果より検討した。その結果、窒化温度が低い場合には、窒化層中には GP 相またはこれに近い構造の粒子が形成され、窒化層マトリックス中に大きな格子歪を生じ高い表面硬さを示す。そして窒化温度が高い場合には析出粒子は安定な窒化物として形成され、かつこの窒化物が粗し化したために格子歪が小さく、硬化の程度が低くなると考えられた。

#### 謝 辞

本研究では、TEM による組織観察に大阪大学溶接工学研究所、池内健二助教授にご協力をいただいたがここに記して謝意を表します。また、本研究は文部省科学研究費補助金（一般研究(A)）によったものである。

#### 参 考 文 献

- 1) 松田, 中田, 眞喜志, "プラズマイオン窒化法によるNi合金の表面硬化", 溶接学会論文集, Vol. 5 (1987) No. 4, p22-27
- 2) 松田, 中田, 眞喜志, 木谷, "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", 溶接学会論文集, Vol. 6 (1988) No. 3 p124-129
- 3) 幸田, 諸住, "透過電子顕微鏡法" コロナ社(1970)
- 4) キバリソフ, レヴィンスキ, "高融点金属の窒化", 日・ソ通信社(1972) p70
- 5) E. J. Mittemeijer "Nitriding Process of Chromium-Alloyed Steels" J. of Metals (1985) No. 9, p16-20
- 6) 矢野, 諸住, 幸田, "Mo-Zr合金の窒化" 日本金属学会誌, Vol. 45 (1981) No. 10, p1063-1070
- 7) A. Krawitz, R. Sinclair, "On the lattice parameter of non-random solid solutions" Phil. Mag., Vol. 31 (1975) No. 316, p697-712
- 8) K. H. Jack, "Heattreatment (1973)" Metal Soc., London (1975) Vol. 39
- 9) S. Yano, S. Morozumi, S. Koda, "LATTICE EXPANTION BY PRE-PRECIPTATION IN NITRIDED Mo-Ti ALLOYS" Scripta Met. Vol. 12 (1978) No. 5 p467-470
- 10) D. H. Jack, "THE STRUCTURE OF NITRIDED IRON-TITANIUM ALLOYS" Acta. Met. Vol. 24 (1976) p137-146