

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*

—非鉄金属材料のプラズマイオン窒化法による表面改質 (第 5 報)—

松田福久**, 中田一博**, 眞喜志隆***, 木谷 滋****

Effect of the Third Alloying Elements on Surface Hardening of Ni-7wt%Ti and Ni-20wt%Cr Binary Alloys by PIN Process*

—Studies on Surface Modification of Nonferrous Metals by means of Plasma Ion
Nitriding (PIN) Process (Report 5)—

Fukuhisa Matsuda**, Kazuhiro Nakata**, Takashi Makishi***
and Shigeru Kiya****

The effect of the third alloying elements of various intride former, such as Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo or Al, on the surface hardening of Ni-7wt%Ti and Ni-20wt%Cr binary alloys has been investigated by PIN process under various conditions of nitriding temperature from 773 to 1073K and nitriding time at 10.8ks in N_2+H_2 mixed gas atmosphere of 800Pa.

The hardness and the thickness of nitrided layer of Ni ternary alloys were larger than these of Ni binary alloys at the same nitriding conditions, and the PIN treated Ni alloys showed far better wear resistance than untreated alloys. Among the alloying elemtn, Nb and Cr were beneficial for increasing the hardness and the thickness of nitrided layer for Ni-7wt%Ti and also Ti and Ta were beneficial for Ni-20wt%Cr. The

*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
Steel Co., Ltd. Naoetu Institute

maximum surface hardness Hv800-900 was obtained for Ni-7wt%Ti containing Nb and Cr, and Ni-20wt%Cr containing Ti and Cr, at nitriding temperature of 873-973K.

Transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis revealed that the surface hardening of Ni ternary alloys was due to the matrix lattice strain in the nitrided layer. Moreover, the effect of the third alloying element was found to be the increase of the matrix lattice strain in the nitrided layer caused by a fine dispersion of nitride particles.

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

1. 緒 言

すでに既報において、窒化硬化しない Ni でも適当な窒化物生成元素の添加によりプラズマイオン窒化(PIN)が可能であり、Hv 550~800 の表面硬さが得られることを報告し、さらにこれらの硬化機構について検討を行なった¹⁻³⁾。これらの結果を利用して本報では、PIN 処理後の Ni 合金の表面硬さおよび硬化層厚さをさらに増加させるために Ni 2 元合金にさらに第2の窒化物生成元素を添加した Ni 3 元合金を試作した。そして PIN 処理後の表面硬さおよび硬化層厚さに及ぼす第2の添加元素の影響について検討した。さらに窒化処理後の試験片の耐摩耗性を評価した。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

Ni 3 元合金の母合金として、高い硬さおよび厚い窒化層を形成していた Ni-7 Ti および窒化層厚さは薄いものの高い硬さを示した Ni-20 Cr を選んだ²⁾。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 または Al をそれぞれ単独に約 2~3 wt% 添加した Ni 3 元合金を試作した(それぞれ 7 Ti-X 系および 20 Cr-X 系と呼ぶ)。各合金は、高周波溶解(Ar 雰囲気)で铸造後熱間鍛造(1273 K)その後焼きなまし(1173 K, 0.9 ks)を行なった。Table 1 に試作 Ni 3 元合金の化学成分および母材硬さを示す。各合金の母材硬さは、第3元素の添加で Hv 20~100 程度(一部 7 Ti-3 Al では Hv 200)増加した。試験片寸法は 20' × 10w × 3t mm とし、窒化処理

前に表面をエメリー紙の1200番まで研磨し、アセトンで超音波洗浄した。

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は既報と同様である¹⁾。反応ガスには N₂ と H₂ の混合ガス(体積比 1 : 1, ガス圧 800 Pa)を用いた。窒化温度は 773 から 1073 K まで変化させ、窒化時間は 10.8 ks 一定とした。各試験片は PIN 処理後、マイクロピカース硬さ計による表面硬さ測定(荷重: 0.1 N)¹⁾、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% しょう酸水溶液での電解腐食を用い、EPMA 分析は無腐食面で行なった。X 線回折にはディフラクトメータを用い、湾曲単結晶(グラファイト)で単色化された Cuk α 線(40 kV, 20 mA)を用いた。また TEM 観察用試験片は、前報と同様に窒化処理後の試験片を裏面より約 100 μm 程度の厚さまで機械破磨後、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³⁾。さらに、大越式迅速摩耗試験を行ない PIN 処理後の耐摩耗性を評価した⁴⁾。摩耗試験の相手材には SUJ 2 の焼入れ焼戻し材(Hv 650)を用い、試験条件は、荷重 0.34 kgf、摩擦速度 1.37(m/s)、摩擦距離 100 m、無潤滑状態とした。

3. 窒化硬化特性に及ぼす第3元素の影響

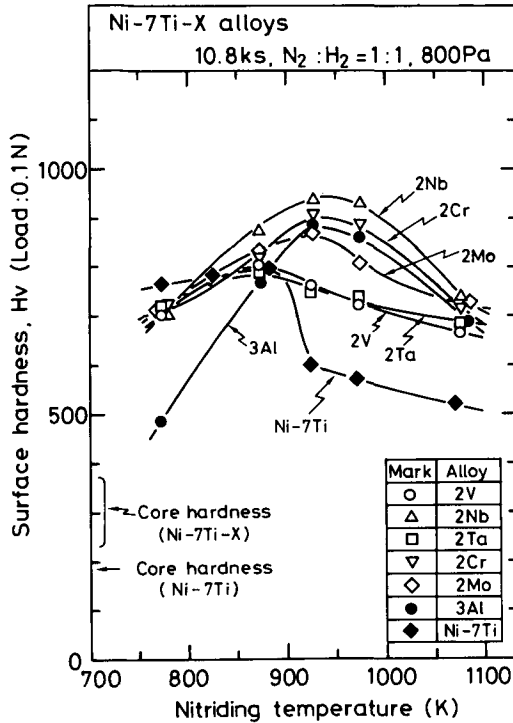
3.1 窒化処理後の試験片表面硬さ

Fig. 1(a) および(b)に 7 Ti-X 系および 20 Cr-X 系 3 元合金の窒化温度に対する表面硬さの変化を基本 2 元合金の結果とともに示す。各合金とも窒化処理による母

Table 1 Chemical compositions of tentative Ni binary and ternary alloys

Alloy	X	Chemical composition (wt%)								Hardness*1)
		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



(a) Ni-7Ti-X

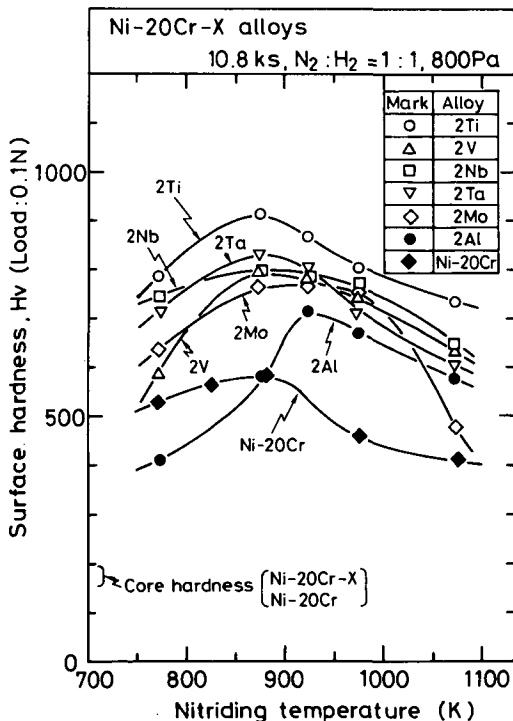


Fig. 1 Relation between nitriding temperature and surface hardness for Ni ternary alloys; (a) Ni-7Ti-X, (b) Ni-20Cr-X

材硬さの変化は認められなかった。また、いずれの合金も、表面硬さの窒化温度依存性が認められた。まず 7Ti-X 系では、その最高硬さは 2V および 2Ta では 873 K で認められ、基本合金の 7Ti と同様の Hv 800 程度であった。一方、2Nb, 2Cr, 2Mo および 3Al よりも約 50 K 程度高い 923 K で認められ、最高硬さは Hv 850~950 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、973 K 以上の高温測では 7Ti よりも Hv 200~350 も高い値を示した。

次に、20Cr-X 系では、表面硬さは 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。最高硬さは 20Cr の場合よりも少し高い 873~973 K で認められ、2Ti で Hv 900, 2V, 2Nb, 2Ta および 2Mo で Hv 750~850, 2Al で Hv 700 であり、20Cr の Hv 550 に比べ非常に高い値を示した。これらの合金では、表面硬さの窒化温度依存性を示したが、これは第 4 報で述べたように低温側では、表面硬さが窒化層厚さの影響を受けたため、20Cr-2Al の低温側で表面硬さが低い原因も、これらの温度域の窒化層が基本合金の 20Cr より薄かったためである³⁾。また高温側において硬さの低下は窒化層そのものの硬さが低下したためである。

3.2 硬さ推定式による表面硬さの推定

Ni 2 元合金の窒化処理結果をもとにして作成した Ni 合金の PIN 処理後の表面硬さの推定式を用いて、Ni 3 元合金の 873 K 処理後の表面硬さの実測値と推定値の比較を行なった²⁾。その結果を Fig. 2 に示す。また、図中には硬さ推定式も示す。図中の実線の範囲は推定式の適用範囲 (±15%) を示す。一部 20Cr 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、他の合金ではほぼよく一致した。前報で報告した様に実用 Ni 合金の窒化処理後の表面硬さの推定もこの式で可能であったことから、この硬さ推定式は実用上有効であると考えられる。

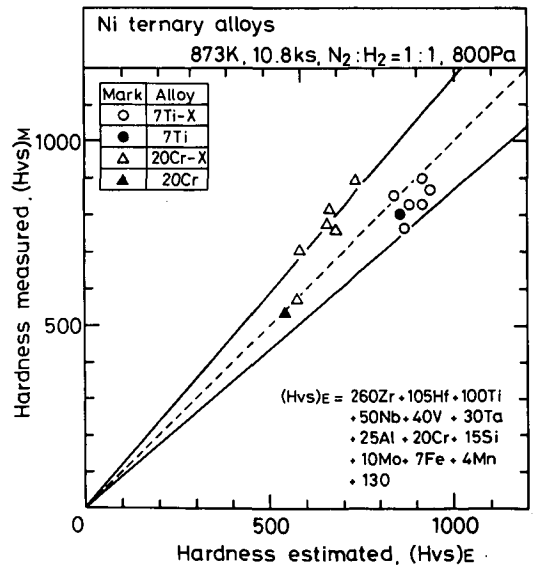


Fig. 2 Relation between estimated hardness (Hvs)_E and measured hardness (Hvs)_M for Ni ternary alloys

3.3 窒化層組織観察

Fig. 3 に各合金系のうち代表的な 7Ti-2Nb および 20Cr-2Ti の 873 K 処理後の断面組織を示す。各合金系ともそれぞれの基本 2 元合金と同様な形態と厚さの窒化層が形成されていた²⁾。7Ti-2Nb では窒化層は単層で窒化層厚さは約 16 μm となり、また他の合金では、Al の添加を除き約 13~14 μm となり、7Ti の 12 μm 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 4~5 μm で、他の合金も Al の添加を除き 20Cr と同程度の厚さかもしくは若干増加した。以上

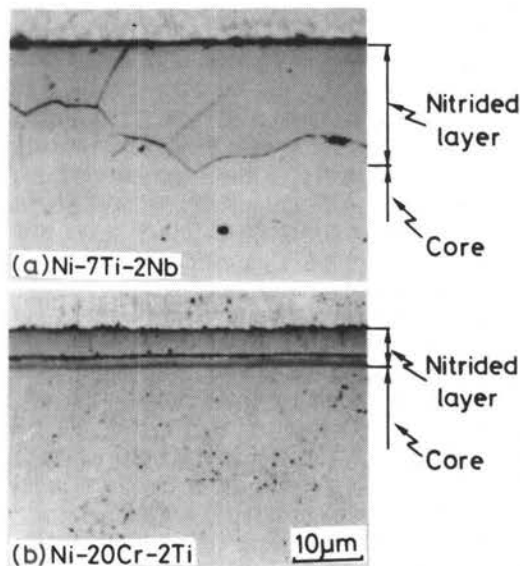


Fig. 3 Microstructure of the crosssection of Ni ternary alloys after PIN treatment at 873 K; (a) Ni-7Ti-2Nb, (b) Ni-20Cr-2Ti

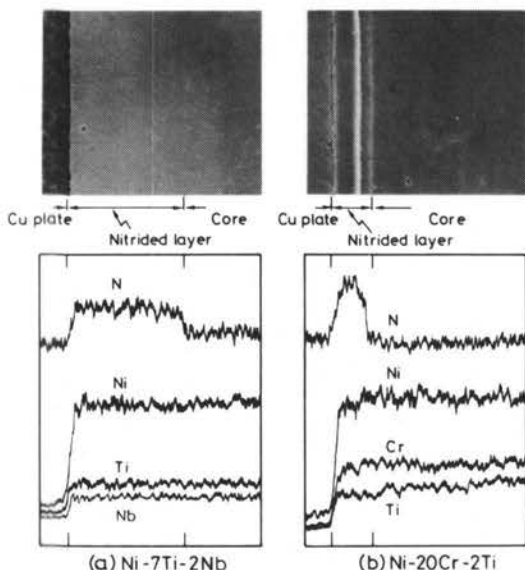


Fig. 4 EPMA analysis of the crosssection of nitrided layer after PIN treatment at 873K; (a) Ni-7Ti-2Nb, (b) Ni-20Cr-2Ti

のことから、Ni 2 元合金にさらに新たな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。

さらに、Fig. 4 にこれらの合金の試験片断面の窒素および各合金元素の EPMA 分析結果を示す。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。これらの合金も、2 元合金と同様に窒素は窒化層中にのみ濃化していた。窒化層中の窒素の分布は、基本 2 元合金と同様で、7Ti-2Nb では窒化層中でほぼ一定であり、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。また、Ni や合金元素の Ti, Cr, および Nb の濃度分布は窒化層と母材ではほとんど変化していなかった²⁾。

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。この結果を Table 2 に示す。このように 7Ti-2Nb および 20Cr-2Ti の窒素量は基本 2 元合金に比べ増加しており、また、他の 3 元合金も基本 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。

3.4 窒化層の TEM 観察

次に、Fig. 5(a), (b) および (c) に、7Ti-2Nb の 878, 1073 K 処理および 20Cr-2Ti の 873 K 処理後の窒化層の TEM 観察結果を示す。Ni 3 元合金の場合にも、窒化層中には 2 元合金と同様に微細粒子の析出が認められた。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 が認められたが、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各面が平行に析出しており、また二重回折斑点となり複雑な形状をしていた⁵⁾。このことから、Ni 3 元合金でも窒化層はいわゆる内部窒化層であることがわかる。

これら窒化物は、析出密度および粒径が 873 K では 7Ti-2Nb で $8 \times 10^{22}/\text{m}^3$ および 6 nm, 20Cr-2Ti で $6 \times 10^{22}/\text{m}^3$ および 7 nm で円盤状に観察され、1073 K ではそれぞれ $4 \times 10^{22}/\text{m}^3$ および 10 nm, $2 \times 10^{22}/\text{m}^3$ および 12 nm で球状となり、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。

次に、窒化処理後の各試験片表面の X 線回折結果から、3 元合金も 2 元合金と同様に、窒化物、窒化層マトリックス (以下 M 相と呼ぶ) および母材からの 3 種類の回折線が認められた²⁾。窒化物として、TEM 観察と同様 TiN および CrN が認められたが、第 3 元素の窒化物は認められなかった。これら窒化物や M 相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^{2,3)}。

3.5 耐摩耗性試験結果

Fig. 6 に、7Ti-X 系合金で最も窒化層の厚い 7Ti-2Nb, 20Cr-X 系合金で最高硬さを示した 20Cr-2Ti の 873 K 処理後の摩耗試験結果を基本 2 元合金の結果と併せて示す。各合金ともに PIN 処理により比摩耗量は著しく減少し、耐摩耗性が向上した。また、窒化処理していない母材でも第 3 元素の添加で耐摩耗性が向上したが、これは母材硬さが増加したためである。次に、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 に示す。摩耗量は表面硬さが Hv 700 程度までは硬さの増加とともに急激に低下するが、Hv 750 以上ではほぼ一定の値を示した。窒化層厚さに対しては、窒化層厚さ

Table 2 Nitrogen content of Ni-7Ti-2Nb, Ni-20Cr-2Ti, Ni-7Ti and Ni-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

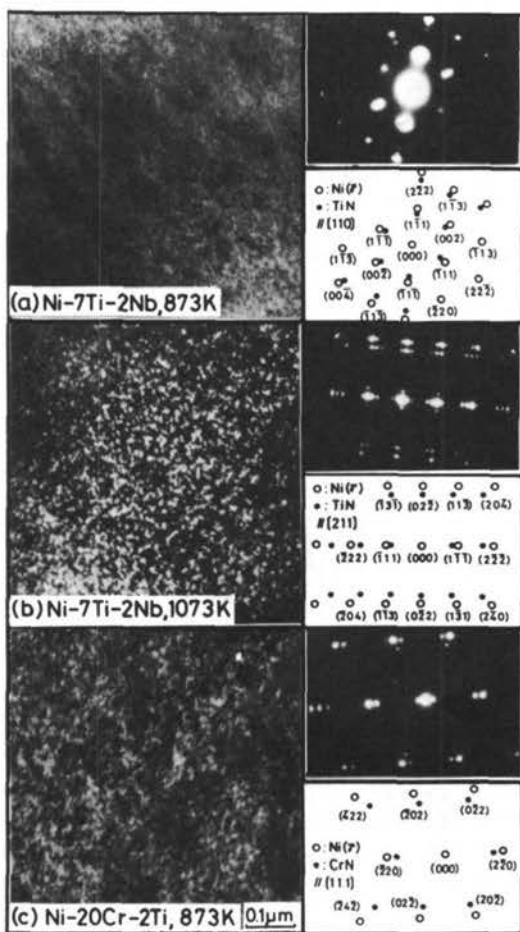


Fig. 5 Electron micrograph and diffraction pattern of nitrided layers; (a) Ni-7Ti-2Nb, 873K, (b) Ni-7Ti-2Nb, 1073K, (c) Ni-20Cr-2Ti, 873K

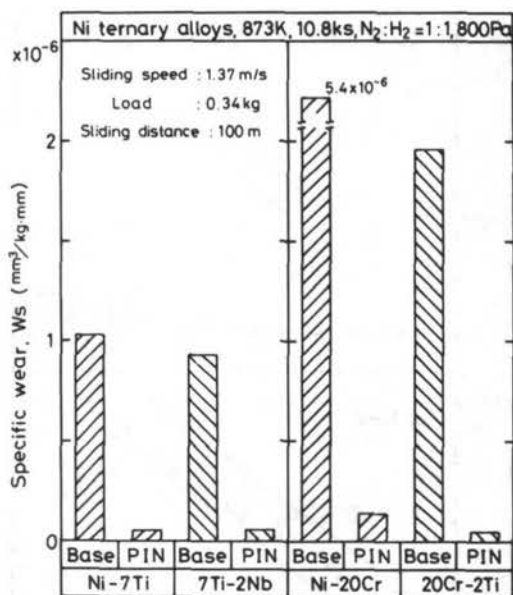


Fig. 6 Result of the wear test for Ni binary and ternary alloys

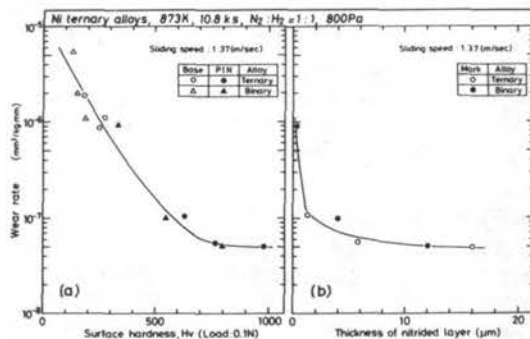


Fig. 7 Relation between specific wear rate and surface hardness (a) or nitrided layer thickness (b) for Ni binary and ternary alloys

が 1 μm 以下と非常に薄い場合は大きな摩耗量を示したが、わずかに 1 μm 程度の厚さの窒化層でも形成していると摩耗量は急激に低下することがわかった。

4. 考 察

4.1 第 3 元素添加による硬さの増加機構

既報で、高い表面硬さを示した合金ほど M 相の回折線は広がる傾向にあり、M 相中の窒化物の析出歪で硬化することを報告した³⁾。このため、第 3 元素が M 相の半値幅および表面硬さに及ぼす影響を検討した。Fig. 8(a) および(b)に 7Ti-X および 20Cr-X 系合金の M 相の回折線の半値幅と表面硬さの関係を基本 2 元合金の値とあわせて示す。なお、M 相の回折線は母材 Ni(γ) の (220) 面に対応している回折線を用いた。各合金とも M 相の半値幅と表面硬さはほぼ良い相関性があり、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、窒化物の析出にともない M 相中に

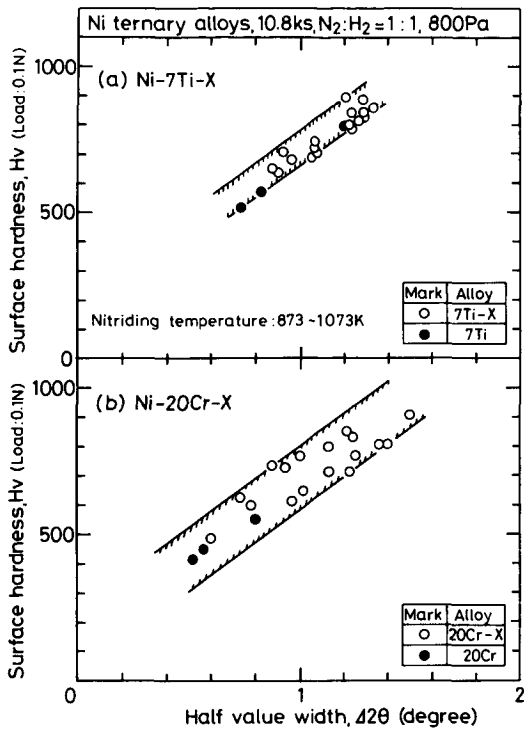


Fig. 8 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction pattern of the (220) matrix of nitrified layer; (a) Ni-7Ti-X, (b) Ni-20Cr-X

生じた格子歪であることがわかる。

さらに、前報で報告した各2元合金および今回使用した3元合金について、M相の回折線の半値幅と表面硬さの関係をまとめる Fig. 9 となる^{2,3)}。図中の破線が2元合金および実線が3元合金のM相の半値幅と表面硬さの関係である。各Ni3元合金の基本合金系および第3元素の種類に関係なく、両者はNi2元合金を含むほぼある一定の範囲内で直線関係を示し、M相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M相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 $\Delta 2\theta$ を示し、かつ高い表面硬さを示した。すなわち、第3元素はM相中の格子歪を増加させる効果があり、このため窒化処理後の硬さが増加したと考えられた。また高温側で硬さが低下する原因は、これまで述べてきたように、これらの高温側では析出する窒化物が粗大化するために、M相中の格子歪が減少したためである³⁾。このことは、高い窒化温度でのTEM観察およびX線回折によって確認された。

4.2 窒化硬化に及ぼす第3元素の影響

これまでの報告で、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、析出密度が大きいかつ粒径が小さいほどM相中の格子歪が大きく高い硬さを示したことを報告した³⁾。今回使用した3元合金も窒化層中には微細な窒化物が認められた。ここで、窒化層のTEM観察結果から求めた基本2元合金と3元合金の窒化物の

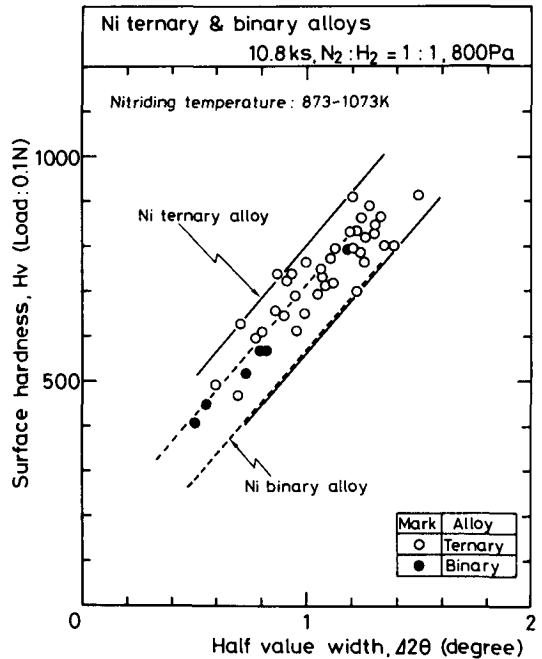


Fig. 9 Relation between surface hardness and half value width of X-ray diffraction pattern of the matrix of nitrified layer for Ni binary and ternary alloys

Table 3 Nitride particle density and size of Ni-7Ti-2Nb, Ni-20Cr-2Ti, Ni-7Ti and Ni-20Cr alloys

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

析出密度および粒径を比較すると Table 3 となる。各3元合金は基本2元合金に比べ同一窒化温度でも析出密度が大きくかつ粒径が小さいことがわかる。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った。このように第3元素の添加で窒化物が微細化し析出密度も増加したために2元合金よりもM相中の格子歪が大きくより高い硬さを示し、かつ高温側の硬さ低下が小さいと考えられた。

次に、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、第3元素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。

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る。しかし, 窒化物が微細化する原因はまだ明らかになっておらず, 今後検討を行う予定である。

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) Ni 2 元合金に, さらに第2の窒化物生成元素を添加し, 適当な窒化温度を選ぶことで Ni 2 元合金よりもさらに表面硬さおよび窒化層厚さを増加させることができることがわかった。

(2) 前報で求めた Ni 2 元合金の窒化処理後の表面硬さを求める推定式は Ni 3 元合金に対しても有効であった。このため, 本研究の範囲内での各合金元素は Ni の表面硬化に加算的に作用すると考えてよいことがわかった。

(3) 窒化層の TEM 観察および X 線回折の結果, 窒化層中には基本合金と同様に微細な析出物が形成しており, 7 Ti-X および 20 Cr-X でそれぞれ TiN および CrN の窒化物と認められたが, 第3元素の窒化物は特に同定されなかった。また, これら窒化物は基本合金の Ni 2 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。

(4) X 線回折結果より, 3 元合金で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, これらの回折線の広がりから, 硬化は析出物の析出に伴う窒化層マトリックス中での格子歪によることがわかった。そして, 3 元合金では基本合金に比べ窒化層マトリックス中の格子ひずみが増加するが, これは第3元素の添加で析出物の粒径が小さくかつその析出密度が増加したためと考えられた。

(5) 大越式摩耗試験による各合金の PIN 処理後の耐摩耗性を評価したところ, いずれの合金も PIN 処理によって耐摩耗性は処理前より著しく向上した。特に表面硬さが Hv 700 までは硬さの増加とともに耐摩耗性は著しく向上した。また窒化層が表面に薄くても形成させると急激に耐摩耗性が向上することがわかった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり 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, EPMA 分析に三宝伸銅工業㈱, また実験については近畿大学, 村上彰浩君(現マツモト機械)にご協力を頂いたが, ここに記して謝意を表します。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) 松田, 中田, 眞喜志, 木谷, 西尾, "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"溶接学会論文集, Vol. 9 (1991) No. 2, p96-103
- 4) 大越, 佐田, 水野, "じん速摩耗試験機の考察とそれによる摩耗機構の検討", 日本機械学会論文集, Vol. 21 (1955) No. 107 (第1部) p555-561
- 5) 幸田, 諸住, "透過電子顕微鏡法" コロナ社(1970)