

イオン窒化による FeCrNiAl 合金の表面硬化†

山田修司* 濱田 糾* 今井順二* 中田一博**
松田福久** 川村良雄*** 佐分利敏雄***

*松下電工株式会社電器開発研究所

**大阪大学溶接工学研究所

***大阪大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 5 (1994), pp. 532-537

Surface Hardening of an FeCrNiAl Alloy by Ion Nitriding

Shuji Yamada*, Tadashi Hamada*, Junji Imai*, Kazuhiro Nakata**,
Fukuhisa Matsuda**, Yoshio Kawamura*** and Toshio Saburi***

*Home Appliance Research and Development Laboratory Matsushita Electric Works, Ltd. Kadoma, Osaka

**Welding Research Institute, Osaka University, Ibaragi, Osaka

***Department of Material and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka

Surface hardening of a FeCrNiAl alloy by the ion nitriding method has been investigated. This alloy was originally developed for applications as cutting tools and its surface is hardened by the alumina layer produced by heat-treatment at a high temperature between 1373 and 1573 K. This heat-treatment, however, tends to cause deformation of the alloy. Thus has been explored the surface hardening of the FeCrNiAl alloy by the ion nitriding method which is thought to be suitable for hardening the alloy surface at a lower temperature avoiding deformation of the alloy. The obtained results are as follows: (1) CrN, ϵ -Fe₂-₃N, Fe₄N and AlN are formed near the surface of the FeCrNiAl alloy resulting in the increase of the surface hardness. (2) Vickers hardness of the nitrided layer ranges from 12.0 GPa to 13.5 GPa as the result of ion nitriding at various temperatures from 773 to 873 K. (3) Thickness of the nitrided layer changes with nitriding duration and temperature. The thickness of the nitrided layer is roughly proportional to the square of the nitriding duration. (4) Corrosion resistance after the nitriding treatment is lower than that before the nitriding treatment.

(Received December 1, 1993)

Keywords: ion nitriding, FeNiCrAl alloy, surface hardening, NiAl-B2 phase, alumina

I. 緒 言

金属の表面を硬化する場合、Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD)などで表面にセラミックスなどの硬い物質をコーティングする方法⁽¹⁾⁻⁽³⁾と、浸炭や窒化などのように炭素や窒素を拡散させ材料そのものを硬くする拡散浸透法などがある。前者は、セラミックス層が金属の表面に形成されるため表面硬度が大きい反面、厚膜化が困難である、密着力が弱いなどの欠点がある。一方後者は、表面近傍の窒素や炭素の拡散領域において窒化物や炭化物が分散して形成されるため、表面硬度はセラミックより小さいものの、厚い硬化層が容易に形成され⁽⁴⁾、また基材金属との密着性も優れている。

著者らはこれとは別に、酸化雰囲気中において高温で熱処理することにより表面にアルミナ層が形成され、かつマトリック

ス中に NiAl 系金属間化合物粒子が分散するため、母材硬度も大きい FeCrNiAl 合金を開発した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。この合金では、表面にアルミナが 99 mass% 以上でしかも 10~20 μm の厚さで形成されるため、表面の硬度はビッカース硬さ(以下 Hv とする)で約 20 GPa と大きく、表面硬度を必要とする用途には適している。しかし、アルミナ形成のために 1373~1573 K における酸化処理が必要であるため、熱処理中に形状が変化しやすいものには適用しにくい欠点がある。そこで、(1)硬化処理温度が低いため変形しにくいと考えられる。(2) Cr, Al など窒化され易い元素を含むための大きな硬度が期待できる、などの利点からイオン窒化法によりこの材料の表面を硬化することを考えた。本研究では、FeCrNiAl 合金をプラズマイオン窒化したときの窒化条件と窒化層の厚さ、硬度などについて検討した。

II. 試料および実験方法

1. 試料

電解鉄(99.9 mass%以上)、電解クロム(99.8 mass%以上)、

† 1993年4月日本金属学会春期大会において一部発表

電解ニッケル(99.9 mass%以上), および FeAl 母合金(組成, 50-50 mass%, 純度, 99.47 mass%以上)を所定量秤量し, 高周波真空溶解炉を用いてアルミナルツボ中で溶解し, 銅製の鋳型に鋳込んだ。溶解時の真空度は 1.3×10^{-3} Pa の真空度であった。合金組成は高周波誘導プラズマ(ICP)発光分光分析装置により分析した。Table 1 は, その配合値と分析値を示す。鋳造したインゴットは, 熱間圧延を繰り返して 0.12 mm の厚みの薄板にし, アセトン中で超音波洗浄して試料とした。

2. イオン窒化方法

本研究で使用したイオン窒化装置(日本電子工業製, JIN-05S 型)を Fig. 1 に示す。ステンレス鋼製の窒化処理炉の炉壁を陽極とし, 陰極上に置いた試料との間に直流電圧をかけて陰極全体にグロー放電を発生させる。陰極の試料はイオン衝撃により加熱されるため, 別の加熱装置は使用しなかった。試料の温度は, 赤外線放射温度計(千野製作所製, Pro-Scope-D)でモニターし電源にフィードバックをかけ, 放電電圧および電流を SCR 制御し試料温度を設定した。窒化処理用ガスは純度 6N の N_2 と H_2 の混合ガスであり, その流量比は $N_2:H_2=1:1$ とした。イオン窒化処理条件は, ガス圧 800 Pa, 処理温度 773, 823, 873 K, 処理時間 3.6, 10.8, 21.6 ks で行った。なお, 炉内の初期真空度は 1.33 Pa とした。

3. 測定および観察

イオン窒化処理をした試料に, エッジが丸くならないようにニッケルメッキを行い, 樹脂に埋め込んだ後, #800~1200 のエメリー紙で研磨し, さらに 6 μm , 1 μm のダイヤモンド研磨材を用いて研磨した。硬度の測定は, この試料の断面で表面から一定の距離の点を超微小硬度計(AKASHI 製, MVK-G3 型)で行った。組織観察には, 硬度測定に使用した試料を用い, 光学顕微鏡, および走査型電子顕微鏡(以下 SEM と略す。日本電子, JXA-733)を使用した。イオン窒化による生成物の同定には, X 線回折装置(理学電機製, ROTAFLEX, RAD-rA)を用いて試料表面より回折を行い, また窒素の深さ方向の分布は, 試料断面を EPMA(WDS)の元素マッピングにより調べた。窒化物の同定は透過型電子顕微鏡(日本電子製, H-800, 加速電圧 200 kV, 以下 TEM と略す)を使用した。窒化表面を分析するため裏面より機械研磨イオンを慎重に行い, 表面に穴が貫通した部分を観察した。

耐食試験としては, JIS G 0577 にもとづく孔食試験を行った。試験溶液には脱イオン水で調整した 3.5%NaCl 溶液を用い, 試験温度は 30°C, 電位曲線の走査速度は 20 mV/min, Ar 脱気により行った。定電位法により孔食電位 V_C を求めるべきであるが, 便宜的に動電位法により孔食電位 V'_C を求めた。電位移動度が十分遅ければ $V_C = V'_C$ が成立するからである。電流密度が 0.1 A/m² あるいは 1 A/m² における電位を V_{C10} , V'_{C100} とし孔食電位とした。

III. 実験結果および考察

1. 窒化層の組成

773 K で, 10.8 ks 窒化処理した試料の X 線回折パターンを

Fig. 2 に示す。FeCrNiAl 合金の α 相およびその中に分散する NiAl 系 B2 相粒子は窒化前から存在する。窒化処理により窒化物生成元素である Cr, Al および Fe の化合物である CrN, AlN, ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, などが生じていることがわかる。Fe-19Cr-6Al をイオン窒化した場合とほぼ同じものが生成している⁽⁸⁾。

つぎに, 窒化により試料の中に N がどのように侵入しているか見るため, 873 K, 10.8 ks 窒化した試料につき断面を EPMA 分析し, 各元素の分布をマップ化した。また生成物をさらに詳しく調べるために特性 X 線による線分析を行った。得られた結果を Fig. 3 に示す。(a)は組成像, (b)~(e)は N, Cr, Ni, Al の特性 X 線像である。写真右側の白い線は分析位置を示す線で, 特性 X 線強度は右側にいくほど大きくなってい

Table 1 Prescribed composition and analyzed composition of FeCrNiAl alloy. (mass%)

	Cr	Ni	Al	Zr	Fe
Prescribed composition	33.5	21.0	6.7	0.3	Bal
Analyzed composition	33.1	20.7	6.6	0.3	Bal

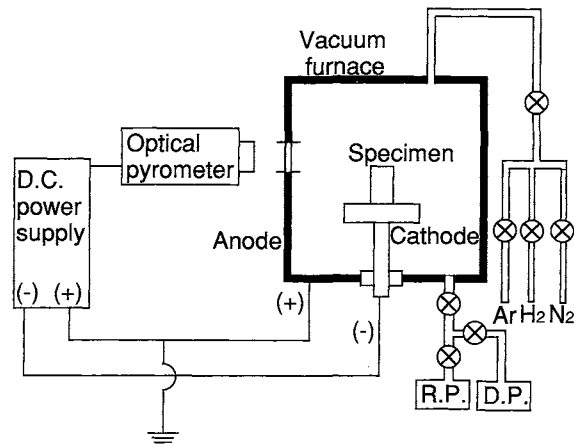


Fig. 1 Schematic illustration of the ion nitriding apparatus.

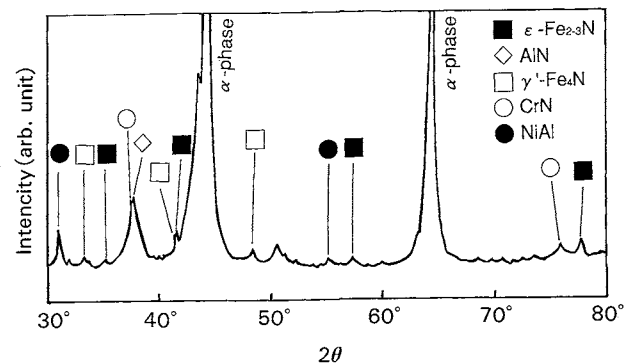


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the surface of specimen after ion nitriding treatment at 773 K for 10.8 ks.

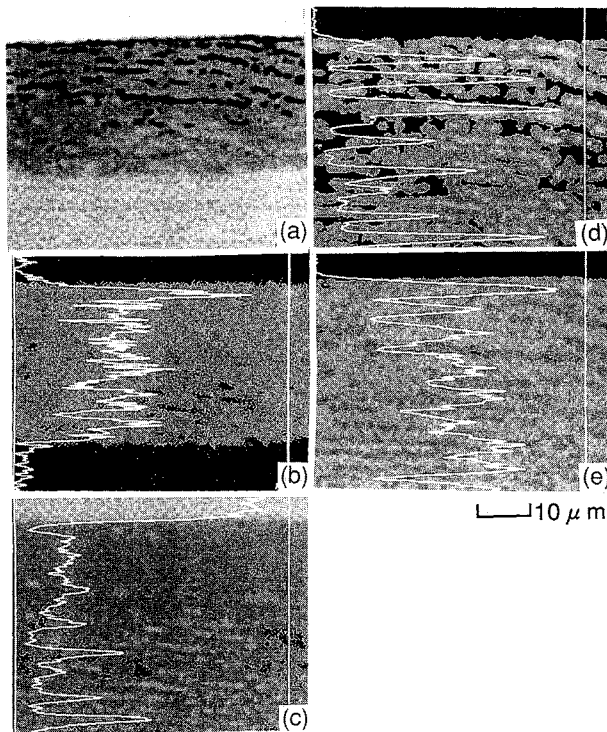


Fig. 3 EPMA map and line analysis of the cross-section after ion nitriding treatment at 873 K for 10.8 ks. (a) Composition image, (b) $NK\alpha$, (c) $NiK\alpha$, (d) $AlK\alpha$, (e) $CrK\alpha$.

る。(a)では表面の反射電子強度の強い(白く見える)部分はNi保護メッキ層であり、その下の反射電子強度の弱い(やや黒く見える)部分は窒化層でその厚さは約25 μm である。試料全体に細長く見えるのは、NiAl系B2相粒子の集まりである。(b)のNの特性X線マップを見ると、表面から10 μm までの深さの領域では母材一面にNが存在する。ここでは、(c)でわかるようにAlの粒子が消えており、NiAl系粒子が存在していないと考えられる。このことは、Inconel 713CやUdimet 500などのNi系耐熱合金をイオン窒化処理したとき、母材に強化層として存在する γ' (Ni_3Al , $Ni_3(Al, Ti)$)が窒化層の表面に認められないことと一致する⁽⁹⁾。10~25 μm の領域ではNが存在しないところがある。この部分は、(c)のNiの存在するところと一致しており、NiAl系粒子が窒化前と同じように存在していると思われる。表面から深くなりN濃度が低くなるとNiAl粒子は窒化しにくく、NiAl粒子のNiはそのまま存在しNが存在しない。つぎに(b)の線分析では、Nは場所によりかなり強度に差がある。この $NK\alpha$ の強度の大きいところは(d)の $AlK\alpha$ の強度と、(e)の $CrK\alpha$ の強度が大きく、 $NK\alpha$ の強度の小さいところは $CrK\alpha$ と $AlK\alpha$ の強度も小さい。すなわち $NK\alpha$ の強度は $CrK\alpha$, $AlK\alpha$ の強度と傾向がよく一致している。N濃度の大きいところでCr, Alの濃度が大きくなっており、NはCr, Alと結びついていると考えられる。873 KのAl, Cr窒化物の標準生成自由エネルギーを⁽¹⁰⁾みると、Al, Crの標準生成自由エネルギーはFeのそれと比べても小さく、Al, Crが窒化物を形成しやすく妥当な結果といえる。

つぎに、(c)のNiの特性X線マップを見ると、表面から10

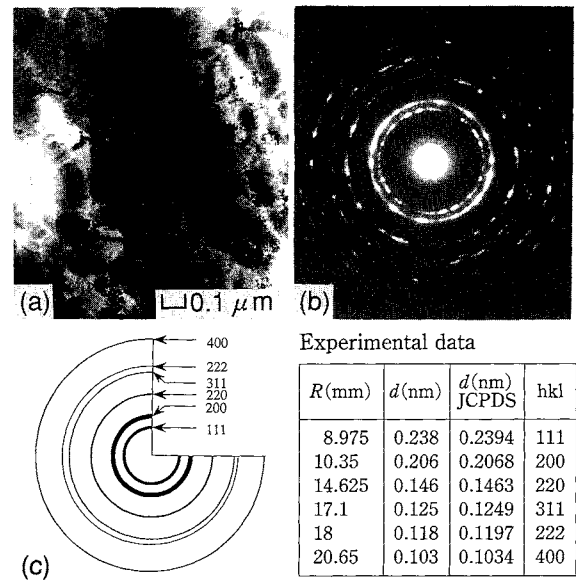


Fig. 4 Electron micrograph (a), the corresponding diffraction pattern (b) and its schematic diagram with indices (c), from the outermost surface layer produced by ion nitriding.

μm の深さまではNiAlの粒子が消え、線分析でもNiピークがなくなっている。また10 μm 以上の深さではNiAl粒子も存在し、線分析でもピークが現れている。表面近傍ではNが次々に供給され、NiAlのAlとNが結合した結果、Niが遊離し下地に拡散したものと考えられる。しかし、(d)のAlの特性X線を見ると、Alは窒化処理前にNiAlがあったところにそのまま存在しており、Niのように動いていない。

2. 窒化物の同定

イオン窒化により表面に形成される化合物は、5%ナイトルのエッチングによっても観察されなかった。そこで試料表面に何が形成されているかを明らかにするため、表面近傍をTEMで調べた。

Fig. 4に表面近傍の明視野像(a)、回折像(b)および回折像の指数づけ結果(c)を示す。明視野像では、窒化前の合金で見られる⁽¹¹⁾NiAl B2相粒子は見られない。(b)の回折リングは(c)のように指数づけができ、表面にはNaCl構造の相JCPDのCrN相が形成されていることがわかった。またこの部分をFig. 5に示すように分析電子顕微鏡で定性分析を行った結果、Cr, Fe, Niなどが認められるがCrの強度が他に比べて大きく、また回折リングから求めた格子定数(41.4 nm)がCrNのものに近いことから、表面のNaCl構造の相はCrの一部がFeおよびNiにより置換されたCr(Fe, Ni)Nであることが考えられる。表面層では母材の濃度と比べて、Crの濃度が高くなっており表面にCrが濃化していることがわかる。

つぎにこの化合物のやや内側についても調べた。この部分の明視野像と回折像をFig. 6に示す。この部分でもB2相粒子は認められない。回折図形は不規則体心立方のそれであり、B2規則を示す110反射は存在せずdisorder状態になっている

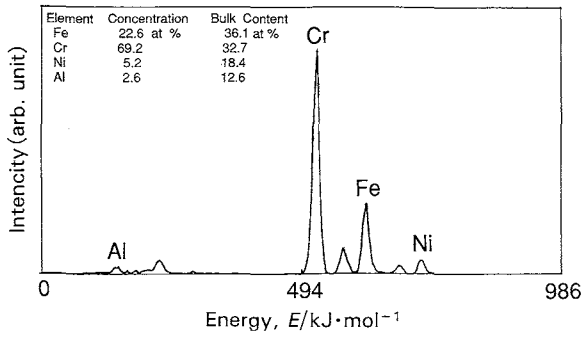


Fig. 5 Electron probe X-ray micro-analysis spectrum of the outermost surface layer of the nitrided FeCrNiAl (Transmission electron microscopy).

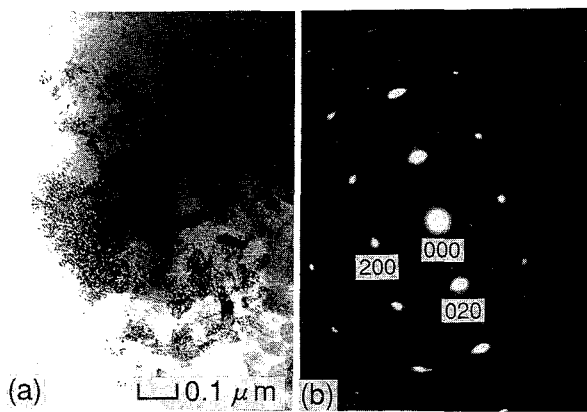


Fig. 6 Electron micrograph (a) and the corresponding diffraction pattern (b) from the region slightly inside from the outermost layer shown in Fig. 4.

ことがわかる。このように、FeCrNiAl 合金を窒化すると、表面に薄い Cr(Fe, Ni)N 層が生じ、そのやや内側の B2 型金属間化合物は不規則化することがわかる。

3. 表面硬度

FeCrNiAl 合金は、Fig. 3(1)にみられるように 1 μm 前後の NiAl 系金属間化合物粒子の他にさらに細かい粒子が分散しており、母材が分散強化され、焼鈍状態でも H_v で 3.5 GPa 前後の硬度をもっている。また、この合金は Table 1 に示すように、Cr : 33.06 mass%, Al : 6.58 mass% と窒化物生成元素⁽⁷⁾が多く含まれるため、窒化処理により大きな硬度が得られることが期待される。窒化温度 773~873 K、窒化時間 3.6~21.6 ks で処理したときの表面から内部にいたる硬度分布を Fig. 7 に示す。表面の硬度はどれも H_v で 12~13.5 GPa の大きな値を示す。窒化温度を高くするに従い、硬度はなだらかに低下する。また窒化時間を長くすると、表面硬度の低下するものがあり表面から 7~8 μm の深さの所でピークをもっている。

この硬度が妥当な値であるかどうか調べるため、市販の鋼材をイオン窒化したものと比較した。市販の鋼材を種々の条件でイオン窒化したときの表面硬度の最高値と鋼材に含まれる Cr, Al, Mn, W の合計量との関係を Fig. 8 に示す⁽¹²⁾。Cr, Al, Mn,

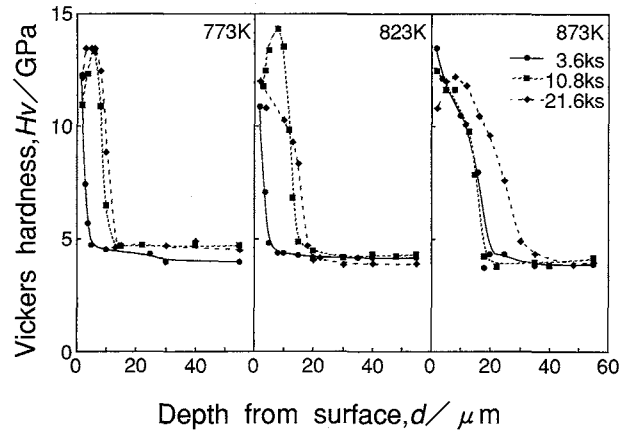


Fig. 7 Vickers hardness, H_v , distribution from the surface after ion nitriding treatment at 773, 823 and 873 K.

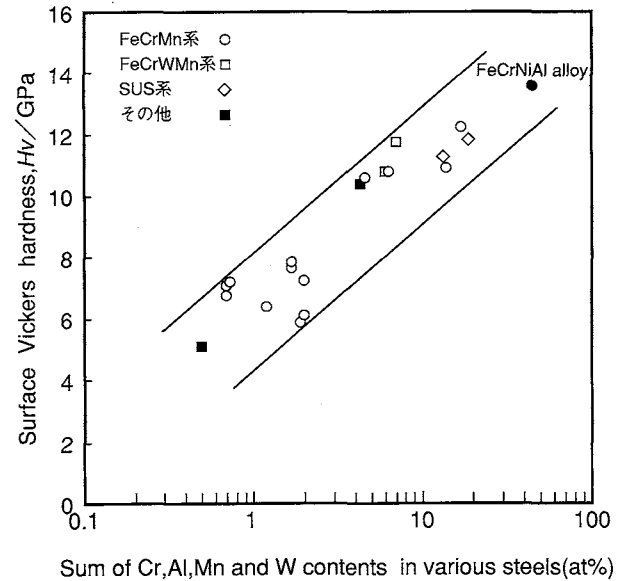


Fig. 8 Effect of total content of Cr, Al, Mn and W in various steels on surface hardness.

W の含有量(at%)の合計値の増加に伴い表面硬度の最高値も増加する。本合金の場合、Cr 量と Al 量の合計は 45.3 at% で、最高硬度は H_v で 13.5 GPa となり、Fig. 8 にあてはめると妥当な値といえる。これは、Cr, Mo, Al, Fe, Ta などの窒化物生成元素が複合添加されている Ni 合金で、添加合金量の増加とともに表面硬度が増加する⁽¹⁰⁾ことと一致する。Ni 合金の窒化処理において窒化層中に窒化物を分散析出し、窒化層マトリックスの格子歪を増加させると硬度が大きくなる⁽¹³⁾。このとき、格子歪は合金量の増加とともに大きくなる。

4. 窒化層の深さ

窒化処理後の試料の断面組織写真から窒化深さを測定した。窒化層の厚さは、主として処理温度、処理時間などにより変化

することが知られている⁽¹⁴⁾。Fig. 9に、773, 823, 873 Kにおける処理時間と窒化層厚さの2乗との関係を示す。窒化層厚さの2乗は時間の経過とともに増加するが、処理時間の直線的増加⁽¹⁵⁾からややずれている。温度が低くなるほど直線からのずれが大きくなる傾向にある。一方、処理時間を3.6, 10.8, 21.6 ksにしたとき、処理温度と窒化層の深さとの関係をFig. 10に示す。この温度範囲では、温度の増加に対してほぼ直線的に窒化層も増加することがわかった。

5. 耐食性の測定

一般にステンレス鋼を窒化するとCrが窒化物を形成するために、マトリックスの中のCr量が減少し、耐食性が低下すると言われている⁽¹⁶⁾。また、Fe₁₉Cr₆Al合金でもイオン窒化すると耐食性が低下する⁽¹⁴⁾。FeCrNiAl合金でも耐食性が低下することが考えられる。そこで、ステンレス鋼で最も発生しやすい腐食形態である孔食の起こり易さについて調べた。3.5%NaCl溶液中で電位を増加するとき、アノード分極により孔食電位 V_C になると急激に電流が増加し孔食が発生する。一般に孔食電位より高い電位で孔食が発生するため、孔食電位が大きいほど耐食性が大きい⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。FeCrNiAl合金とそれを823 K, 10.8 ksでイオン窒化したものの孔食電位をFig. 11に示す。

孔食電流 0.1 A/m² および 1 A/m² での FeCrNiAl合金の孔食電位 V_{C10} , V_{C100} は、それぞれ 144 mV, 200 mV であるが、イオン窒化した後の V'_{C10} および V'_{C100} は -284 mV および -180 mV である。イオン窒化により孔食電位が極端に減少し、耐食性が低下することがわかった。つぎにイオン窒化した市販の SUS304 と比較した。FeCrNiAl合金を窒化したときの V'_{C10} , V'_{C100} の孔食電位はともに SUS304 の約1/2の値を示し、FeCrNiAl合金を窒化すると SUS304 を窒化したものより耐食性が劣ることがわかった。

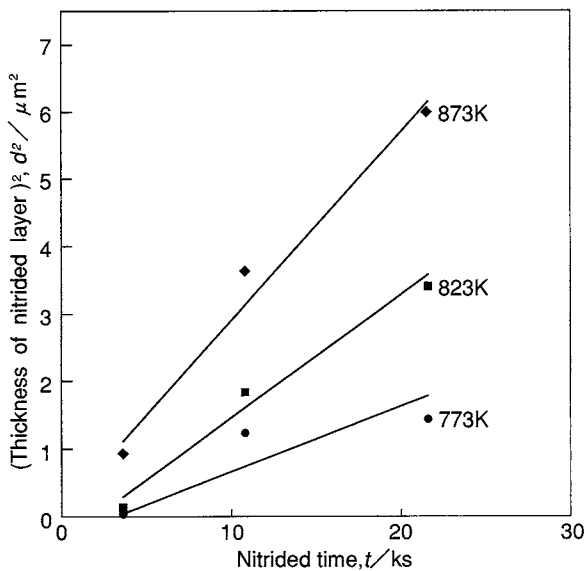


Fig. 9 Relation between the square of the thickness of the nitrated layer, d^2 , and nitrated time, t , after ion nitriding treatment at 773, 823 and 873 K.

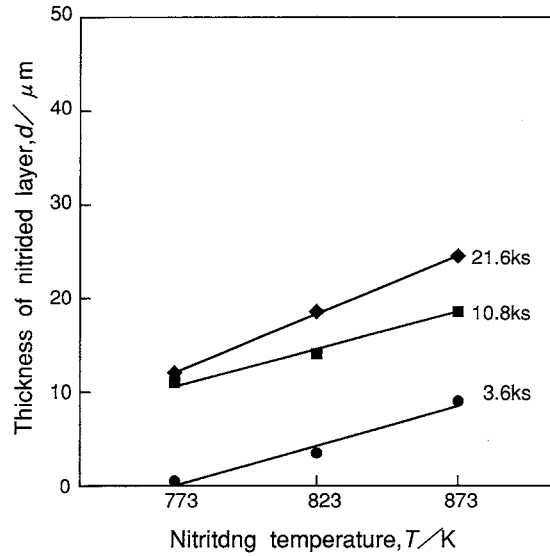


Fig. 10 Relation between the thickness of the nitrated layer, d , and nitriding temperature, T , after ion nitriding treatment for 3.6, 10.8 and 21.6 ks.

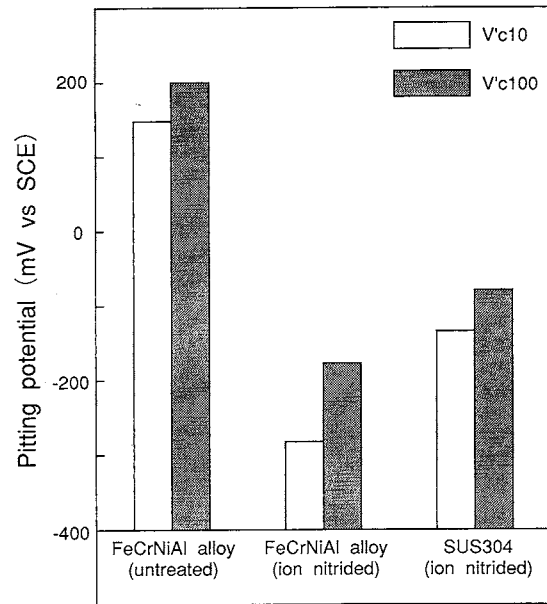


Fig. 11 Variation in pitting potential by the ion nitriding treatment.

IV. 結 論

Fe-33.5Cr-21Ni-6.7Al-0.3Zr(配合比 mass%)合金を表面硬化する目的で、N₂とH₂の混合ガス(流量比、N₂:H₂=1:1)の雰囲気中でイオン窒化を行い、処理条件と表面硬化特性の関係について検討した。得られた主なる結果をまとめると次のようになる。

(1) 窒化により CrN, ϵ -Fe₂₋₃N, Fe₄N および AlN が生成し表面硬度が大きくなる。

(2) 773~873 K のイオン窒化処理により, 表面に硬度が Hv で 12~13.5 GPa の窒化層が得られた。表面硬度に及ぼす窒化温度および時間の影響は小さい。

(3) 窒化層の厚みは窒化処理時間および窒化温度により変化し, 窒化層厚さの 2 乗は窒化処理時間にほぼ比例し, 窒化層の厚みは処理温度に比例する。

(4) 孔食電位測定による耐食性試験では, 窒化前では孔食電位 $V_{C100}=200$ mV であるが, 窒化後は $V_{C100}=-180$ mV と極端に耐食性が低下する。

文 献

- (1) 石井 喬, 矢部久雄, 柏崎明彦: 東芝レビュー, **4**(1989), 875.
- (2) 黄 燕 清: 日本金属学会会報, **23**(1984), 385.
- (3) 池永 勝, 今井康雄, 谷口 郎: 機械技術, **30**(1982), 39.
- (4) 千早 正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎: 日本金属学会誌, **39**(1975), 156.
- (5) 水越朋之, 辻 栄治: 大阪府産業技術総合研究所報告, **1**(1991), 38.
- (6) 山田修司, 濱田 紘, 今井順二, 辻 栄治, 水越朋之: 日本金属学会誌, **3**(1992), 247.
- (7) 松田福久, 中田一博, 眞喜志隆, 木谷 滋: 溶接学会論文集, **6**(1988), 436.
- (8) 松田福久, 中田一博, 国見宣明, 木谷 滋: 溶接学会全国大会概要集, **47**(1990), 346.
- (9) 眞喜志隆: 大阪大学工学研究科博士論文, (1991), 106.
- (10) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善株式会社, (1984), 92.
- (11) 山田修司, 濱田 紘, 今井順二, 佐分利敏雄, 川村良雄: 日本金属学会春期大会講演概要, (1992), 457.
- (12) イオン窒化研究会, 日本電子工業株式会社: イオン/プラズマ窒化法, (1992), 79.
- (13) 松田福久: 溶接学会論文集, **9**(1991), 310.
- (14) 山中久彦: イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1976), 37.
- (15) 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 今井孝一, 古都 敏, 国瀬 悟: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1066.
- (16) 高瀬孝夫, 藤村候夫, 中村康彦, 市井一男: 熱処理, **21**(1981), 288.
- (17) 伊藤伍郎: 腐食と防食技術, コロナ社, (1969), 200.
- (18) Herbert H. Uhlig: 防食反応とその制御, 産業図書(株), (1968), 71.