H₂-N₂ 混合ガスによる Fe-Cr 合金の窒化に関する熱力学的研究

細野 博志^{1,*} 瀧尾 和弘^{1,*} 桑原 秀行² 市井 一男¹ 大石 敏雄¹

¹関西大学大学院工学研究科

²財団法人応用科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 7 (2005), pp. 517-522

© 2005 The Japan Institute of Metals

Thermodynamic Study on Nitriding of Fe-Cr Alloys by H₂-N₂ Mixed Gas

Hiroshi Hosono^{1,*}, Kazuhiro Takio^{1,*}, Hideyuki Kuwahara², Kazuo Ichii¹ and Toshio Oishi¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²Research Institute for Applied Sciences, Kyoto 606-8202

In order to evaluate dissolved nitrogen concentration penetrated during nitriding reaction of Fe-(5, 10, 14, 20 and 30)mass% Cr alloys, the specimens of 1 mm in thickness were nitrided at various partial pressures of nitrogen (p_{N_2} : 0.081, 0.051, 0.020, 0.002 and 0.001 MPa) for 36 ks at 1023 and 1223 K, respectively.

Only CrN was precipitated in the nitrided layer of the Fe-5 mass%Cr alloy, nitrided at 1023 K under any p_{N_2} studied, whereas CrN and Cr₂N were for the alloy more than 10 mass%Cr at 1023 K. On the other hand, only CrN was precipitated for the alloys with 14 and 20%Cr nitrided at higher p_{N_2} than 0.051 MPa at 1223 K. CrN and Cr₂N were detected for the alloys with 20 and 30% Cr at 1023 K. Furthermore, some Fe-Cr alloys had no precipitation after nitriding them under a definite condition of p_{N_2} and mass%Cr. Based on these experimental results, foils of Fe-Cr alloys with about 100 μ m in thickness were nitrided at 1223 K to measure nitrogen solubility. Using the standard Gibbs energy of formation of CrN after the literature, the solubility limits of nitrogen in Fe-Cr alloys were obtained as;

0.12 mass%N for Fe-3 mass%Cr alloy, 0.15 mass%N for Fe-5 mass%Cr alloy.

(Received February 18, 2005; Accepted May 10, 2005)

Keywords: thermodynamics, nitriding, dissolved nitrogen, Fe-Cr alloy, Sieverts' law, solubility limit, saturation

1. 緒 言

鉄鋼材料は低コストで資源が豊富であることや加工工程に応じた性質を得るために熱処理によって機械的性質を調整できることなどの特徴から工業的に金型・切削工具・機械・自動車部品に汎用されている。さらに摩耗・疲労・腐食のような表面層の諸性質も各種の表面処理技術によって性能を向上させることができる。

表面処理方法にはめっき、塗装、浸炭、窒化など多種あり、機械的性質を向上させるために、浸炭焼入れ、高周波焼入れや窒化が工業的によく用いられている。特に、窒化は低歪であること、873 K 程度までの高温強度も優れることからエンジンバルブや熱間用金型などに適用されている。このような優れた表面改質法の窒化には塩浴窒化法、ガス軟窒化法、アンモニアガス窒化法、プラズマ窒化法などがあり、機械部品や自動車部品の疲労と摩耗性能を低歪で向上させる技術として汎用されている。また窒素は鉄合金中に固溶させると、オーステナイトを安定化させる作用があり、高価なニッ

ケルの代替元素として期待でき、固溶強化による機械的性質の向上も期待できる¹⁾。しかし、窒化反応の熱力学的情報は少なく、例えば Fe-Cr-N のポテンシャル相図や窒素の溶解度の情報は少ない。

そこで本研究では、種々の混合比の H₂-N₂ 混合ガスで窒素分圧を制御して窒化を行うことにより、Fe-Cr-N 系の窒素分圧と析出窒化物の関係および Fe-Cr 合金中への窒素の溶解度を求めることを目的とした。

2. 実験原理

熱力学データ集によれば、クロムの窒化物には CrN と Cr₂N の 2 種類の存在が報告されている。例えば、Barin²⁾ のデータ集によると、2 つの窒化物の標準生成ギブズエネルギー ΔG° はそれぞれ式 (1) および (2) で与えられている。

$$\Delta G^\circ / \text{kJ} = -112.5 + 0.0730T \quad (800 < T/\text{K} < 1300)$$

$$\Delta G^\circ / \text{kJ} = -119.6 + 0.0679T \quad (800 < T/\text{K} < 1300)$$

クロム-窒素系状態図から純粋なクロムを窒化すると、Cr₂N がまず析出することは明らかである。一方、種々の組

* 関西大学大学院生 (Graduate Student, Kansai University)

Fig. 1 Equilibrium nitrogen partial pressure for the nitriding of chromium in the Fe–Cr alloy.

成をもつ Fe–Cr 合金中の Cr の窒化に対して、それぞれの平衡定数 K は

$$K(\text{CrN}) = \frac{a_{\text{CrN}}}{a_{\text{Cr}} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (3)$$

$$K(\text{Cr}_2\text{N}) = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{N}}}{a_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (4)$$

と記述される。したがって、式(3)および(4)から平衡窒素分圧のクロム活量に対する依存性が異なり、クロム活量がある値以下になると CrN 生成のための窒素分圧が Cr₂N 生成のためのそれより小さくなり、最初に析出する窒化物は CrN になることがわかる。

Fig. 1 は式(1)および(2)の標準生成ギブスエネルギーの値を用い、Fe–Cr 合金中の Cr の活量に Hultgren *et al.*³⁾ の 1600 K における推奨値から、正則溶体近似により求めた Cr の活量を用いて、窒素分圧と最初に析出するクロム窒化物の関係を Fe–Cr 合金中の Cr 濃度に対して示したものである。

Fig. 1 より、低温になるほど Cr 窒化物が析出し易くなる(低 p_{N_2} で析出する)こと、さらに低 Cr 側では CrN 生成の窒素分圧が低く、逆に高 Cr 側では Cr₂N 生成の窒素分圧が低いため、Fe–Cr 合金の Cr 濃度が低い場合には窒化により CrN が、高い場合には Cr₂N が優先的に析出することが明らかである。また CrN 析出から Cr₂N 析出に変わる実線と破線の交点は高温になるほど高クロム側に移動している。窒化により優先的に析出するクロム窒化物の種類をより明らかにするために、上述の熱力学的データを用いて、1200 K における Fe–Cr–N 3 元系等温断面の概略図を Fig. 2 に描いた。Fig. 1 から明らかのように、Cr が 15~20 mass% に γ -Fe, CrN および Cr₂N の 3 相平衡領域が存在し、これより Cr 濃

Fig. 2 Schematic ternary isothermal section of the system Fe–Cr–N at 1200 K.

度が高い領域では Cr₂N が、低い領域では CrN が金属相と平衡することが容易に読み取れる。

3. 実験方法

3.1 供試材の溶製

Fig. 1 に示した熱力学計算結果を考慮して、種々のクロム濃度の Fe–Cr 二元系合金を電解鉄(99.99 mass%)と金属クロム(99.9 mass%)を用い以下のようにして溶製した(以下 mass% を単に % と記す)。

① 既述の電解鉄とクロムを Fe–(3, 5, 10, 14, 20 および 30)%Cr の組成で、各組成がそれぞれ約 100 g になるように秤量し、アセトンで 0.3 ks 洗浄後、温風乾燥してからアーク溶解に供した。

② アーク溶解炉内を 2.7×10^{-3} Pa まで排気し、Ar ガスを導入して溶解炉内に残存するガスを排出した。この操作を 3 回繰り返した後にアルゴンガスを 0.075 MPa までアーク溶解炉内に導入して溶解を行った。それぞれの溶製材は水冷ハース側とアーク柱側とを入れ替えてそれぞれ 4 回ずつ溶解し、合金の均一化を図った。なおアーク溶解炉は、水冷銅ルツボ(容積約 4×10^{-5} m³)が 4 個あり、同時に異なった組成の試料を溶製できる。

③ アーク溶解後、ボタン状の各インゴットを真空炉中、 2.7×10^{-3} Pa まで排気したまま α 単相領域(10%Cr 以下では 1023 K, 14%以上では 1223 K)で 7.2 ks 溶体化処理を行い、更なる均質化を図った。加熱保持した後の冷却は真空中で行ったが、加熱用の電気炉は蝶つがいにより二分割されるようになっており、加熱保持後この炉を開けることにより試料の冷却を行った。

④ 溶体化処理後の試料の上、中および下部に対して蛍光 X 線分析装置(日本電子製, JSX-3202)を用いてクロム濃度を分析し、クロムの目標濃度からのずれが 0.5% 以下の場合に以後の実験に供した。

3.2 窒化用試料の作製

窒化後に X 線回折測定を行うための試料は、アーク溶解した直径約 40 mm、高さ 10 mm のボタン状インゴットを厚さ約 1 mm に切断し、平均粒径 0.3 μm のアルミナパウダーを用い鏡面研磨して作製した。その試料を所定の条件で窒化後 XRD (X 線回折, 理学電機工業株式会社製, RTP-300, 加速電圧: 50 kV, 陰極電流: 150 mA, ターゲット: Cu, フィルター: なし, モノクロメーター: 湾曲結晶モノクロメーター) により構成相を同定した。

窒素の飽和溶解度測定に供する試料は、平衡時間を短縮させるために厚さ約 1 mm に切断してから、さらに厚さ約 100 μm まで圧延して作製した。得られた合金箔を約 10 mm $\times$ 40 mm の短冊状に金鋏で切断してから、アセトン中で 900 s 超音波洗浄した後に、後述の方法によるガス窒化に供した。

3.3 ガス窒化装置および方法

本研究で用いた装置の模式図を Fig. 3 に示す。試料の加熱にはカンタル線を発熱体とする抵抗加熱炉を用いた。反応管には外径 45 mm、内径 40 mm の不透明石英管を、また試料保持容器にはアルミナ製ボート (ニッケト製: 95% Al₂O₃) を用いた。熱電対はアルメル-クロメル熱電対を用い、栄光電機機製 TPC 型精密温度調節器により、所定温度において ± 1 deg 以内で制御した。

まず試料 (厚さ約 1 mm または 100 μm) をアルミナボートに乗せ、均熱帯位置に移動させ、室温で反応管内を 0.4 Pa まで排気した後、アルゴンガスを 400 Pa まで導入し、再び排気するアルゴンガス置換操作を 3 回行った。その後、再び 0.4 Pa まで排気した後、炉内に純水素ガスを 0.1 MPa まで導入し 1.7 cm³/s の流速で流しながら、1223 K に昇温後、7.2 ks 保持した。その後、1223 K の窒化実験では、そのまま所定の H₂-N₂ 混合ガスに切り換えた。また 1023 K の窒化実験では水素ガスを流したまま、1023 K まで降温し、温度が安定してから所定の混合ガスに切り換え、種々の時間保持した。

試料厚さ約 1 mm の Fe-5, 10, 14, 20 および 30%Cr 合金を 1223 および 1023 K で H₂-N₂ (%N₂ = 80, 50, 20, 2 および 1%) 混合ガスを 1.7 cm³/s で流しながら 36 ks 窒化処理した。

後述の Fig. 5 に示すように、上記 1 mm 厚の合金の 1223 K における窒化実験に対して、Fe-5%Cr 合金は本実験条件

で Cr の窒化物が全く認められなかった。したがって、新たに約 100 μm に圧延した Fe-3 および 5%Cr 合金に対して窒素分圧と溶解窒素濃度の関係を求める実験を H₂-N₂ (%N₂ = 80, 50 および 20) 混合ガスを用いて行った。

窒化後、試料を乗せたアルミナボートを炉の室温部に移動させて、窒化反応時のガスをそのまま流しながら試料の冷却を行った。約 400 K までの冷却に要する時間は約 0.3 ks であり、冷却過程における窒素との反応は無視した。

4. 実験結果および考察

4.1 窒素分圧と析出窒化物の関係

1223 K において $p_{\text{N}_2} = 0.081$ MPa の混合ガス中で 36 ks 窒化した試料表面の X 線回折結果を Fig. 4 に示す。この結果から Fe-5%Cr 合金では窒化物が存在せず、10 および 14%Cr 合金では CrN が 20 および 30%Cr 合金では Cr₂N と若干の CrN が析出していることがわかる。

クロム濃度 5% では Fig. 1 に示したように CrN が析出する窒素分圧は急激に上昇しており、 $p_{\text{N}_2} = 0.081$ MPa に対しても CrN 析出には十分な窒素分圧ではなかったと考えられる。また、10 および 14%Cr では窒化物として CrN のみが認められる。さらに、20 および 30%Cr 合金では、CrN と Cr₂N の 2 種類の窒化物が析出していた。これは Fig. 2 の Fe-Cr-N 3 元等温断面の模式図に示した矢印から明らかにように、高濃度クロム合金の窒化では必ず一旦 Cr₂N 析出領域を通過し、CrN 析出領域へ移行する。この場合、本来なら完全な平衡状態では Cr₂N は消失しなければならないが、

Fig. 4 X ray diffraction pattern of Fe-Cr alloys nitrided by $p_{\text{N}_2} = 0.081$ MPa and $p_{\text{H}_2} = 0.02$ MPa mixed gas for 36 ks at 1223 K. $\circ$ CrN, ∇ Cr₂N, $\square$ α phase.

Fig. 3 Apparatus for gas nitriding.

本研究の時間が 36 ks と比較的短時間であったため、 Cr_2N が消失しきれずに両相が確認されたものと推測している。

同様に 1223 K で p_{N_2} を 0.051, 0.020, 0.002 および 0.001 MPa とした $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを用いての窒化を行い、窒素分圧と析出物の関係について求めた結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より析出物が CrN から Cr_2N と CrN との 2 相に変わる境界は 14%Cr と 20%Cr の間にあり、さらに低い窒素分圧では窒化物が析出せず、窒素は Fe-Cr 合金中に単に固溶するだけであることがわかった。

つぎに 1023 K において $p_{\text{N}_2}=0.081$ MPa の混合ガスを用いて 36 ks 窒化した試料表面の X 線回折結果を Fig. 6 に示す。この結果から 5%Cr 合金では CrN が析出し、10%Cr を超えると Cr_2N と CrN とが析出していることがわかる。

同様の実験を $p_{\text{N}_2}=0.051, 0.020, 0.002$ および 0.001 MPa の混合ガスに対して行い、X 線回折を行った結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より 5%Cr では析出物が CrN であり、クロム濃度が 10%Cr を超えると Cr_2N と CrN となっている。1223 K の場合に比べて CrN のみが析出する領域と CrN と Cr_2N の二相が析出する領域の境界は 5~10%Cr へと低クロム側に移っている。このことは Fig. 1 の計算による傾向と一致している。また p_{N_2} を 0.001 MPa まで下げても CrN が析出し、1223 K における Fe-5~14%Cr 合金に見られた固溶窒素のみの領域は存在しないことがわかった。すなわち、1023 K における窒化では Cr の窒化物が析出しない固溶窒素のみの領域はさらに低い窒素分圧で現れるものと考えられる。

4.2 溶解窒素

既に述べたように窒素の溶解度を求めるため、約 100 μm に圧延した Fe-3 および 5%Cr 合金に対して 1223 K で $p_{\text{N}_2}=0.081, 0.051$ および 0.020 MPa の 3 種類の混合ガスを用いた。窒素分析はすべての試料に対して 5 回の分析を行い、最大値と最小値の各 1 点を除いた 3 点の平均値を採用した。なお、窒素分析には、堀場製作所製の EMGA620W 酸

素・窒素同時分析装置を用いた。

まず、飽和までの時間を調べるため、 $p_{\text{N}_2}=0.081$ MPa の気流中で種々の時間保持した結果を Fig. 8 に示す。図より 18 ks で窒素は飽和すると見させるが、本研究ではその 4 倍の 72 ks を保持時間とした。

Fig. 9 に窒素分圧の平方根と溶解窒素濃度の関係を示す。両者の間には 3%Cr, 5%Cr 合金とも良好な直線関係が認められ、実験誤差内で Sieverts の法則に従っていると見なす

Fig. 6 X ray diffraction pattern of Fe-Cr alloys nitrided by $p_{\text{N}_2}=0.081$ MPa and $p_{\text{H}_2}=0.02$ MPa mixed gas for 36 ks at 1023 K. $\circ$ CrN, ∇ Cr_2N , $\square$ α phase.

Fig. 5 Relationship between p_{N_2} and phases of the Fe-Cr alloys nitrided for 36 ks at 1223 K.

Fig. 7 Relationship between p_{N_2} and phases of the Fe-Cr alloys nitrided for 36 ks at 1023 K.

Fig. 8 Dependency of nitrogen solubility in Fe-5%Cr alloy with time under $p_{N_2} = 0.80$.

Fig. 9 Relationship between nitriding pressure and nitrogen concentration at 1223 K (Sieverts' law).

ことができる。この直線とこれらの合金における CrN の平衡窒素分圧の計算値²⁾との交点を求めた結果、3%Cr 合金で 0.12%N、5%Cr 合金で 0.15%N を得た。Frisk⁴⁾ は多くの実験データを用いて、コンピュータによる最適化法により、Fe-Cr-N 系の相図や固体および液体合金中への窒素の溶解度と窒素分圧の関係を求めている。本研究で得られた結果と Frisk の報告を参考にして作成した 1223 K における等温断面図を Fig. 10 に示す。Frisk の報告によると 1273 K において、CrN が析出するまでの Fe-Cr 合金への窒素の溶解度は Cr 濃度が約 3.7% で極小値 0.14% を示していることが図より読みとれる。本研究は 1223 K で窒化をしており Frisk の研究よりも 50 deg 低温であるが、彼のデータを参考にとすると、本結果の 3%Cr 合金に対する 0.12%N は溶解度の極小値近傍にあるものと推測される。

溶鉄または溶銅中で窒素の溶解度に極小点が現れる現象

Fig. 10 Schematic isothermal section of the system Fe-Cr-N at 1223 K demonstrating nitrogen solubilities in Fe-3 (●) and Fe-5 (○) mass%Cr alloys from this study. Boundary line between γ and α -Fe(Cr) equilibrium is referred to the data of Frisk⁴⁾ at 1273 K.

は、これまでに溶鉄中の Al⁵⁾, Ti⁵⁾, V⁶⁾ または Cr⁷⁾ と O に対して、溶銅中の Fe^{8,9)} または Co¹⁰⁾ と O に対してすでに実験的に確かめられている。すなわち、相互作用助係数 e_0^M (あるいは相互作用母係数 ϵ_0^M , M は金属元素を表す) が負の大きい値をとるときに生じる現象であって、一瀬¹¹⁾ が詳細に解説を行っている。

以下に本研究における Cr と N の相互作用について述べる。

γ -Fe 中の窒素の溶解に対して、Corney ら¹²⁾ は次のデータを与えている。

$$\log \left(\frac{[\%N]}{p_{N_2}^{1/2}} \right) = \frac{450}{T} - 1.999 \quad (1083 < T/K < 1673)$$

Fig. 9 に示した 3 および 5%Cr 合金の窒素飽和における窒素分圧を用いて 1223 K における γ -Fe 中の窒素の溶解度を求めることにより、Fe 中の Cr と N の相互作用を計算できる。若干粗い近似であるが、3%Cr まで希薄溶体と見なせると仮定すると、相互作用助係数 ϵ_N^Cr として -0.20 (相互作用母係数 $\epsilon_N^Cr = -43$) を得た。ただし、Corney らの上記データの窒素分圧は atm 単位であるため、計算に際して Pa 単位に換算した。この結果は固体鉄中で Cr と N の親和力が高いことを示しており、本研究のような固体鉄中の Cr と N の挙動に対しても一瀬と同様の理論を適用することができる。

5. 結 言

Fe-Cr 合金を窒化して析出する窒化物の種類および固溶窒素濃度を熱力学的見地から明確にするために次の 2 つの実験を行った。

第一に $p_{N_2} = 0.081, 0.051, 0.020, 0.002$ および 0.001 MPa の N₂-H₂ 混合ガスを用いて 1023 および 1223 K で厚さ 1 mm の Fe-5, 10, 14, 20 および 30 mass%Cr 合金を窒化して X 線回折により構成相を調べた。

つぎに厚さ約 100 μm の Fe-3 および 5 mass%Cr 合金を $p_{\text{N}_2} = 0.081, 0.051$ および 0.020 MPa の $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスにより窒化し, 合金中への窒素の溶解度を求め, 主として以下のことを明らかにした.

(1) 1223 K においては 20 および 30%Cr 合金は窒化によりまず Cr_2N を析出し, 10 および 14%Cr 合金は CrN を, 5%Cr 合金は窒化物を生成しないことがわかった. 一方, 1023 K においては 5%Cr 合金では CrN を 10, 14, 20 および 30%Cr 合金は Cr_2N を析出し, 本研究の窒素分圧領域においてはクロム窒化物が生成しない領域は存在しなかった.

(2) 3 および 5 mass%Cr 合金を厚さ約 100 μm に圧延し, 20, 50 および 80% N_2 混合ガスにより 1223 K で 72 ks 窒化を行い, 固溶窒素は Sieverts の法則に従うことを明らかにした. 本結果と CrN の標準生成ギブスエネルギーから CrN が析出する窒素の固溶限として次の値を得た.

Fe-3 mass%Cr 合金に対して 0.12 mass%N

Fe-5 mass%Cr 合金に対して 0.15 mass%N

文 献

- 1) For example, T. Tsuchiyama and S. Takaki: Bull. ISIJ **7**(2002) 852-853.
- 2) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Edition*, (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995) pp. 567.
- 3) R. Hultgren, R. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys PT. I*, (American Society for Metals, Ohio, 1981) pp. 694-703.
- 4) K. Frisk: Metall. Trans. A **21A**(1990) 2477-2488.
- 5) R. J. Fruehan: Metall. Trans. **1**(1970) 3403-3410.
- 6) R. J. Fruehan: Metall. Trans. **1**(1970) 2083-2088.
- 7) T. Itoh, T. Nagasaka and M. Hino: ISIJ Int. **40**(2000) 1051-1058.
- 8) A. D. Kulkarni: Metall. Trans. **4**(1973) 1713-1721.
- 9) T. Oishi, M. Kamuo, K. Ono and J. Moriyama: Metall. Trans. B **14B**(1983) 101-104.
- 10) U. Kuxmann and K. Geissler: Erzmetall. **30**(1977) 317-325.
- 11) E. Ichise: Tetsu-to-Hagane **77**(1991) 197-200.
- 12) N. S. Corney and E. T. Turkdogan: JISI Aug. (1955) 344-348.