V. 結 言

文 献

以上の結果および考察を要約すると次のようになる。

(1) 互いに粗粉の電解 Fe 粉に電解 Ni 粉を添加した混合圧粉体は、2 wt% Ni まで焼結は促進されるが、それ以上の Ni を配合した場合には、Fe 粉と Ni 粉を等量配合したときを最大とする膨張現象が観察され、この膨張は不均等拡散によるものであることが拡散対実験により明らかとなった。

(2) カーボニール Fe 粉にカーボニール Ni 粉を添加した混合圧粉体においても、Fe 粉と Ni 粉を等量配合したときを最大とする、不均等拡散による膨張現象が観察された。しかしながら、本系においては、互いに微細粉末であるため、相互拡散の進行が激しく、その結果、上記粗粉の場合より低温の 500°C 付近から膨張することが確認された。

(3) 粗粉の電解 Fe 粉に微細なカーボニール Ni 粉を添加した混合圧粉体においては、焼結は著しく促進され、収縮量は添加 Ni 量に比例して増大する。この焼結促進には、微細粉末同志の焼結による収縮も大きく関与することが明らかとなった。

- (1) 三谷裕康：水曜会誌，17(1973)，446.
- (2) W.V.Knopp：Progress in Powder Metallurgy, 16(1960)，84.
- (3) 庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，12(1965)，22.
- (4) I. M. Fedorchenko, I. I. Ivanova and O. I. Fushchich: *Modern Development in Powder Metallurgy*, Vol. 4, Plenum Press, New York-London, (1971)，255.
- (5) G. Zapf, J. Niessen and K. Dalal: Powder Metallurgy, 15(1972)，228.
- (6) G. Bockstiegel: Stahl Eisen, 79(1959)，1187.
- (7) 三谷裕康，西垣賢一：金属学会誌，32(1968)，478.
- (8) W. D. Jones: *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*, E. Arnold Ltd., London, (1960)，447.
- (9) J. I. Goldstein, R. E. Hanneman and R. E. Ogilvie: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965)，812.
- (10) 徳永洋一，芹野淳一：粉体および粉末冶金，17(1971)，314.
- (11) 三谷裕康，真島一彦，花立有功：金属学会誌，39(1975)，168.
- (12) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New-York, (1958)，649.
- (13) 三谷裕康，真島一彦：粉体および粉末冶金，19(1972)，157.
- (14) A. R. Poster and C. T. Waldo: Progress in Powder Metallurgy, 16(1960)，56.

窒化鋼のイオン窒化について*

曾 根 匠** 山 中 久 彦**

Takumi Sone and Kyuhiko Yamanaka: On the Ion-Nitriding of Nitriding Steel.

Metals are nitrided by glow discharge in the low pressure atmosphere involving nitrogen. The ion-nitriding process using this phenomenon has many advantages over the conventional nitriding process and has become the subject of increasing concern. The basic research of ion-nitriding has been reported by some workers, but there are very few systematical investigations on it.

In this experiment, the nature of the surface layer of SACM-1 steel produced by ion-nitriding under various conditions has been investigated by means of micro-vickers hardness testing, X-ray diffraction and wear testing, compared with that by the conventional nitriding with ammonia gas. The following results are obtained.

(1) The thickness of the compound layer is notably affected by such factors as the nitrogen gas ratio in the atmosphere, the processing temperature and time, and the gas pressure. However, the depth of the nitriding layer is affected only by the processing temperature and time. The hardness of the nitriding layer is influenced considerably by the processing temperature, and the highest hardness is obtained at 500°C.

(2) Within the range of this experiment, the ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N phases are found to be formed on the surface of SACM-1 steel even if the N₂ gas ratio in the atmosphere is small.

(3) The ion-nitriding process has higher rate of nitriding than the conventional nitriding process using ammonia gas.

(4) The ion-nitrided and the ammonia gas nitrided specimens showed a considerably improved wear resistance at a sliding speed of 1.37 m/sec, at which the amount of wear in the untreated specimen is maximum, and at a higher sliding speed producing scuffing, showing better wear resistance than the untreated specimen.

(Received December 27, 1975)

** 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会に一部発表

I. 緒 言

窒素ガスを含む低圧の雰囲気中で陽極と陰極の間に高圧の直流電圧を印加すると、グロー放電が発生し窒素はイオン化され、陰極の表面に衝突して窒化現象が起こる⁽¹⁾⁽²⁾。この現象を利用したイオン窒化法は従来の窒化法と比較して無公害、窒化速度の迅速化、化合物層の組成を容易に制御できるなどのすぐれた特徴^{(3)~(6)}をもち、最近、非常に脚光を浴びている。イオン窒化に関する基礎的実験結果の報告は若干発表されている^{(7)~(9)}が、系統的な研究は少ない。そこで、本実験では窒化処理に主として使用される実用的な窒化鋼(SACM-1)について、種々の条件でイオン窒化して生成させた窒化層の性質の調査を硬さ測定、X線回折による窒化物の同定などによって行ない、さらに、従来のNH₃ガス窒化処理による生成層と比較検討した。あわせて、大越式迅速摩耗試験機での摩耗試験によりイオン窒化処理したSACM-1の耐摩耗性を調べた。

II. 試料および実験方法

試料はその化学成分をTable 1に示すような市販のSACM-1を用い、前処理として880°C×1hr油冷後、680°C×1hr水冷を行なった。形状は直径30mm、厚さ10mmの円板状で熱電対を挿入するため側面に直径1mmの穴をあけたものである。試料はイオン窒化前にバフ研磨後、アセトンで脱脂および洗浄を行なった。

使用したイオン窒化装置の概略図をFig. 1に示す。ベルジャはガラス製で陽極にはCu板を使用し、排気は油回転ポンプで行なった。陰極の試料はイオンの衝撃の際に発生する熱により自熱され、所定の温度を保持するために電圧、電流をSCR制御した。したがって、両極間に投入される電圧、電流はガス圧力、ガス組成、処理温度によって決定される。処理温度は試料に挿入した1mmφのCAシース熱電対で測定し、真空度の測定はマックロード真空計を用い、ガス圧力は排気系のバルブを開閉して調節した。

イオン窒化処理のための雰囲気にはN₂-H₂混合ガスを使用した。N₂ガスは純度99.995%以上、不純物酸素量50ppm以下のものである。まず、ベルジャ内を10⁻²~10⁻³Torrまで排気後、N₂とH₂ガスを導入し、昇温時間は15minと一定にして所定の条件で窒化した。冷却はすべて真空中で行なった。

イオン窒化処理条件としてはガス圧力を1.5~7 Torr、N₂-H₂混合ガス中のN₂ガス混合率(以下N₂ガス混合率とする)を20~100%、処理温度を400~600°C、処理時間を

1: Bell-jar, 2: Anode, 3: Specimen, 4: Cathode, 5: Thermocouple, 6: Flow meters, 7: Gas inlet
Fig.1 Schematic diagram of ion-nitriding apparatus.

1~8hrに変化させた。NH₃ガス窒化はNH₃ガスの解離度を30~35%に保持して処理温度を400~600°C、処理時間を1~8hrに変えて処理した。上記の窒化処理を施した試料について光学顕微鏡観察、測微計による化合物層厚さの測定、マイクロビッカース硬さ(荷重100g)測定、X線回折および摩耗試験を行なった。X線回折試験はディフラクトメータを用い、管電圧30kV、管電流10mAでCoK α 線を使用した。摩耗試験は大越式迅速摩耗試験機を使用し、相手回転試験片としては軸受鋼(SUJ-2)の焼入れ材(Hv約650)を用い、1回の試験ごとに付属の砥石で表面を研削して表面状態を常に一定に保持した。まず、最終荷重2.1kg、摩擦速度1.96m/secで摩擦距離を100~600mに変えて摩擦距離と摩耗量の関係を求め、つぎに摩擦速度の影響を調べるために最終荷重2.1kg、摩擦距離200mで摩擦速度を0.301~4.36m/secと変化させて摩耗試験を行なった。

III. 実験結果および考察

1. 処理条件の影響

(1) ガス組成

雰囲気中のガス組成の影響を検討するためにN₂ガス混合率を20~100%に変化させた。この場合、ガス圧力は5Torr、処理温度は500°C、処理時間は4hrと一定にした。Fig. 2に化合物層厚さおよび窒化層深さにおよぼすN₂ガス混合率の影響を示す。さらに、Fig. 3は種々のN₂ガス混合率でイオン窒化処理した試料の断面硬さ分布曲線を示す。なお、窒化層深さは断面硬さ分布曲線において基地の硬さと同一となる距離をもってその深さとした。Fig. 2に示すようにN₂ガス混合率20%では組織的に白層とし

Table 1 Chemical composition of specimen (wt%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al
SACM-1	0.42	0.31	0.44	0.017	0.004	0.08	1.48	0.29	1.07

Fig. 2 Effect of N_2 gas mixture ratio on the thickness of the compound layer and the depth of the nitriding layer produced on the specimen ion-nitrided at 500°C for 4 hr under a pressure of 5 Torr.

Fig. 3 Variation of hardness distribution from the surface of the specimen ion-nitrided in various N_2 gas mixtures ratios at 500°C for 4 hr under a pressure of 5 Torr.

て現われる化合物層は認められなかったが、それ以上の N_2 ガス混合率では従来の窒化処理と同様に化合物層が確認でき、その厚さは N_2 ガス混合率が增加するにつれて厚くなる。しかし、 N_2 ガスのみの雰囲気である N_2 ガス混合率 100% では化合物層は存在しなかった。窒化層深さは N_2 ガス混合率に関係なく約 0.22 mm と一定値が得られ、まったく N_2 ガス混合率には影響されない。これは Knüppel ら⁽¹⁰⁾ による 0.3% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo 鋼をイオン窒化して N_2 と H_2 ガスの混合比によって窒化層深さは変化しないとの実験結果と一致している。Fig. 3 より明らかなように窒化層の硬さも N_2 ガス混合率には影響されずほぼ同一となる。 N_2 ガス混合率 20% でイオン窒化処理した試料表面からの X 線回折図を Fig. 4 に示す。試料表面に白層としての化合物層が観察されなくても $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ の回折線が認められ、試料表面には明らかに窒化物が生成していることが推察される。 N_2 ガス混合率が増加しても Fig. 4 と同様な X 線回折図が得られ、化合物層は $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ と $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ の混合相であることがわかった。 N_2 ガス混合率 100% では窒化物の回折線は認められず、また、Fig. 2, Fig. 3 に示すように、化合物層や窒化層による

Fig. 4 X-ray diffraction chart of the surface of the specimen ion-nitrided at 500°C for 4 hr in 20% N_2 gas mixture ratio under a pressure of 5 Torr.

硬化もみられない。すなわち、 N_2 ガスのみでのイオン窒化処理では窒化効果は得られなかった。これは水素イオンによる表面クリーニング作用がないため、 N_2 ガス中などの不純物ガスである酸素による酸化作用の影響と考えられる。狩野⁽¹¹⁾ も酸素 100% の雰囲気中で酸素量 4 ppm のときには SCM-3 でも $N_2\text{-}H_2$ 系における同等の窒化効果を示すが、それ以上の酸素量の増加は窒化効果を減じ、特に合金鋼では顕著であると報告している。本実験に使用した N_2 ガスでは、不純物酸素量は約 50 ppm であり、かなり多くの酸素を含有しているので、SACM-1 の N_2 ガスのみによる処理では、窒化効果は得られないと考察される。

(2) 処理温度

ガス圧力を 5 Torr、処理時間を 4 hr と一定にし、 N_2 ガス混合率 20, 80% で処理温度を $400\sim 600^\circ\text{C}$ に変えて処理温度の影響を検討した。Fig. 5 は化合物層厚さおよび窒化層深さにおよぼす処理温度の影響を示す。化合物層厚さ、窒化層深さは処理温度に著しく影響され、処理温度とともに増加する。化合物層厚さは N_2 ガス混合率 80% において処理温度 400°C で $2.5\ \mu\text{m}$ 、 500°C で $7\ \mu\text{m}$ 、 600°C で約 $22\ \mu\text{m}$ と急激に増加する。 N_2 ガス混合率 20% では 500°C までは組織的に化合物層は存在しなかったが、 550°C で $7\ \mu\text{m}$ 、 600°C で $12.5\ \mu\text{m}$ と化合物層が認められた。

Fig. 5 Effect of treating temperature on the thickness of the compound layer and the depth of the nitriding layer produced on the specimen ion-nitrided in 20% and 80% N_2 gas mixture ratio for 4 hr under a pressure of 5 Torr.

処理温度が高くなると投入される電圧、電流が上昇するために、窒化反応が促進され、また、試料(陰極)に供給される窒素イオンが増加し、内部へ拡散する量よりも表面に供給される量の方が多くなるために、 N_2 ガス混合率が20%と小さい場合でも、処理温度が高くなれば、化合物層が生成すると考えられる。Fig.6は処理温度を変えてイオン窒化処理した試料の断面硬さ分布曲線を示す。窒化層の硬さも処理温度によって著しく変化し、処理温度400°Cで表面硬さ(表面より25 μ m)はHv約400であるが、500°Cで最高硬さHv約1100を示した。それ以上温度が高くなると硬化層は深くなるが、表面硬さは低下し、600°CではHv約950を示した。窒化温度が高くなると硬さが低下するという報告は多くある⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾が、その原因としては生成した窒化物の粗大化⁽⁵⁾および格子ひずみの解消⁽⁹⁾などが考えられる。

Fig.6 Variation of hardness distribution from the surface of the specimen ion-nitrided at various temperatures in 80% N_2 gas mixture ratio for 4 hr under a pressure of 5 Torr.

(3) ガス圧力

Fig.7は N_2 ガス混合率20, 80%でガス圧力を1.5~7 Torrの範囲に変えた場合の電圧、電流および電力の変化を示す。処理温度は500°C、処理時間は4 hrと一定にした。電圧はガス圧力が低くなると急激に増加し、電流、電力は減少する傾向を示した。これは気体が希薄になれば電離しにくくなるので電離電圧が上昇し、荷電量が少なくなることにより電流が減少するためである。ガス圧力が一定のときは N_2 ガス混合率20, 80%で電流はほぼ同一であるが、電圧は N_2 ガス混合率80%の方が低い。これは、ガス圧力が決まれば陰極に流れ込む全イオン数が同じであり、全イオン数が同一ならば、水素イオンより質量の大きい窒素イオンの占める割合が、全イオン数に対して多い方が衝突エネルギーが増大する。したがって、同一ガス圧力の条件下で、処理温度の保持に対しては N_2 ガス混合率80%において、 N_2 ガス混合率20%の場合より衝突の際の速度を支配する電圧が低くても、同一の効果が得られると考察される。Fig.8は化合物層厚さおよび窒化層深さにおよぼす

Fig.7 Relations between voltage, current or power, and gas pressure when ion-nitrided in 20% and 80% N_2 gas mixture ratio at 500°C.

Fig.8 Effect of gas pressure on the thickness of the compound layer and the depth of the nitriding layer produced on the specimen ion-nitrided in 20% and 80% N_2 gas mixtures ratio at 500°C for 4 hr.

ガス圧力の影響を示す。 N_2 ガス混合率20%では、ガス圧力が変化しても、化合物層は認められなかった。 N_2 ガス混合率80%ではガス圧力を低下(雰囲気中の窒素量は減少)させても、化合物層厚さは増加する傾向が認められた。これはFig.7に示したようにガス圧力が減少すると陰極(試料)に向うイオンの速度を支配する電圧が高くなるために衝突エネルギーが大きくなり、表面反応が活発化されて化合物層厚さが厚くなると考えられる。一方、窒化層深さはガス圧力に関係なく約0.22 mmと一定値が得られた。硬さ分布もガス圧力が変化しても同様な曲線であった。上記のようにガス圧力の変化は化合物層の生成に重要な因子となる。Fig.9(a)はガス圧力3 Torr、 N_2 ガス混合率20%でイオン窒化処理した試料のX線回折図を示す。回折線として ϵ - Fe_2-3N 、 γ' - Fe_4N 、 α -Feが認められる。しかし、同一条件でS15Cをイオン窒化処理すると回折線は γ' - Fe_4N と α -Feのみとなり、 ϵ - Fe_2-3N の回折線は現われなかった(Fig.9(b))。すなわち、S15Cのような低炭素鋼では

Fig. 9 X-ray diffraction charts of the surface of the specimen ion-nitrided at 500°C for 4 hr in 20% N_2 gas mixture ratio under a pressure of 3 Torr.

N_2 ガス混合率が小さくなると、化合物層は γ - Fe_4N 単相となるが、SACM-1 では雰囲気中の窒素量が非常に少ない場合でも ϵ - $Fe_{2-3}N$ の存在が認められ、本実験において、化合物層として γ - Fe_4N 単相は得られず、 ϵ - $Fe_{2-3}N$ と γ - Fe_4N の混合相となることがわかった。また、Fig. 9 (a), (b) から明らかなように、SACM-1 の回折線は S 15 C の回折線に比較してブロードである。これは微細な窒化物の存在および基地の格子ひずみが原因⁽⁹⁾と考察される。

なお、処理時間の影響を検討するために、ガス圧力を 5 Torr、処理温度を 500°C と一定にして、処理時間を 1~8 hr に変化させた。 N_2 ガス混合率 20% では 8 hr 処理においても化合物層は認められなかったが、 N_2 ガス混合率 80% では処理時間が長くなるほど化合物層は厚くなった。また、窒化層深さも処理時間の増加とともに深くなった。

2. NH_3 ガス窒化との比較

イオン窒化はガス圧力を 5 Torr、 N_2 ガス混合率を 80% とし、 NH_3 ガス窒化は NH_3 ガスの解離度を 30~35% に保持して処理温度を 400~600°C、処理時間を 1~8 hr に変えて処理した。Fig. 10 は化合物層厚さおよび窒化層深さにおよぼす処理温度の影響をそれぞれの処理について示す。化合物層厚さは両処理においてあまり差はない。しかし、窒化層深さはイオン窒化では処理温度 400°C で約 0.11 mm、600°C で約 0.31 mm であるが、 NH_3 ガス窒化では 400°C で 0.09 mm、600°C で 0.27 mm となり、イオン窒化の方が窒化速度が速い傾向が認められた。この原因として、Butenko ら⁽¹⁴⁾ はイオン衝突の影響は表面から 50 μm まで達し、その際、高い転位密度を生じ、転位の運動方向が窒素の拡散方向と一致しているため、窒素の拡散

Fig. 10 Effect of treating temperature on the thickness of the compound layer and the depth of the nitriding layer produced on the specimen by nitriding. (Ion-nitriding: 5 Torr, 4 hr, N_2 80%. NH_3 gas nitriding: 4 hr)

が相当高まると報告しているが、イオン衝突のスパッタリングによる試料表面の活性化および表面層の温度上昇により、窒化反応が促進されることも考えられる。Fig. 11 はそれぞれの窒化処理をした試料の断面硬さ分布曲線を示す。イオン窒化では 1 hr の処理でも表面硬さ(表面より 25 μm)が Hv 約 1000 となるが、 NH_3 ガス窒化ではほとんど硬さの上昇は認められなかった。このことからイオン窒化処理では、短時間でもかなりの窒化層が得られることがわかる。 NH_3 ガス窒化では処理時間が 4 hr でも処理温度が高い場合には非常にしろい ϵ - Fe_2N の存在が X 線回折の結果確認できたが、イオン窒化では ϵ - Fe_2N の回折線は認められなかった。

Fig. 11 Variation of hardness distribution from the surface of the nitrided specimen. (Ion-nitriding: 5 Torr, 500°C, N_2 80%. NH_3 gas nitriding: 500°C)

3. 耐摩耗性

イオン窒化処理を施された鋼の耐摩耗性を検討するために、ガス圧力を 5 Torr、処理温度を 500°C、処理時間を 4 hr として N_2 ガス混合率 20, 80% でイオン窒化処理した試料、窒化層深さをイオン窒化処理と同一にするため、処理

温度 500°C で 8 hr の NH_3 ガス窒化処理した試料および未処理材(焼入焼もどしをしたままの試料)を大越式迅速摩耗試験機で摩耗試験を行なった。Fig. 12 は最終荷重を 2.1 kg, 摩擦速度を 1.96 m/sec と一定にして摩擦距離を 100~600 m に変化させた場合の摩擦距離と摩耗量の関係を示す。摩耗量は摩耗した体積で表わした。いずれの試料においても摩耗量は摩擦距離とともに増加するが、イオン窒化および NH_3 ガス窒化処理した試料は未処理材に比較して、その増加が少なく単位距離当りの摩耗量も非常に少ない。また、イオン窒化処理した試料と NH_3 ガス窒化処理した試料とは単位距離当りの摩耗量に関して、あまり差異は認められない。Fig. 13 は最終荷重を 2.1 kg, 摩擦距離を 200 m と一定にし、摩擦速度を 0.301~4.36 m/sec まで変化させた場合の比摩耗量(単位荷重, 単位距離当りの摩耗体積)と摩擦速度の関係を示す。未処理材の摩耗特性, すなわち、比摩耗量は摩擦速度 1.37 m/sec で極大値を示し、その後摩擦速度の増加とともに減少し、再び速度の増加につれて増大する傾向は、これまでに報告された多くの研究者^{(15)~(17)}による炭素鋼, 低合金鋼について

Fig. 12 Relation between wear loss and sliding distance for the untreated and nitrided specimens. Load, 2.1 kg; sliding speed, 1.96 m/sec.

Fig. 13 Variation of wear rate with sliding speed in the untreated and nitrided specimens. Load, 2.1 kg; sliding distance, 200 m. (Wear rate=volume mm^3 per 1 mm sliding distance and 1 kg load)

の結果とよく一致している。イオン窒化および NH_3 ガス窒化処理したいずれの試料も未処理材の摩耗が極大になる、いわゆる機械的破壊摩耗域における摩耗が非常に減少している。硬さの増加が耐摩耗性の向上にもっとも大きく寄与する摩擦条件は摩耗特性の極大値のところであり、硬さの増加は摩耗形態を変化させ、極大値を低下させる⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、窒化硬さの高いほど摩耗が軽減する傾向がある⁽¹⁸⁾。以上のことより考えて窒化処理の硬さの増加が未処理材における摩耗の極大を減少させるのは明らかである。摩擦速度 4.36 m/sec では未処理材の摩耗は急激に増加している。炭素鋼について、摩擦面の平均温度が 200°C を越えると焼付きが起こり、摩耗が多くなることが報告されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。したがって、高速での摩耗の増大は摩擦熱による摩擦面温度の上昇によって焼付きが生じたためと考えられる。イオン窒化および NH_3 ガス窒化処理した試料では高速での摩耗も未処理材に比べて非常に減少している。これは、窒化処理すると試料の耐熱性が上昇し、硬さが 450°C 程度まで低下しない⁽²¹⁾ので、摩擦面の平均温度が上昇しても試料が十分な強度を有するためと思われる。また、試料表面に窒化物が生成しているの、それが固体潤滑剤として作用し、金属同志の摩擦面間における凝着を防ぎ、焼付きを防止するために摩耗が減少することも考えられる。本実験条件下では、イオン窒化処理した試料と NH_3 ガス窒化処理した試料に関しては、耐摩耗性においてほとんど差は認められなく、未処理材に比較して良好な耐摩耗性を示した。

IV. 結 言

窒素ガスを含む低圧の雰囲気中で SACM-1 を種々の条件でイオン窒化して生成させた窒化層の性質の調査、従来の NH_3 ガス窒化による生成層との比較および耐摩耗性の検討を行なって得られた結果はつぎのように要約される。

(1) 化合物層厚さは N_2 ガス混合率、処理温度、処理時間およびガス圧力などのすべてによって著しく影響される。しかしながら、窒化層深さは処理温度、処理時間のみにより決定される。また、窒化層の硬さは処理温度で顕著に変化し、500°C で最高硬さとなる。

(2) 本実験範囲において、SACM-1 では N_2 ガス混合率が小さい場合でも化合物層として γ' - Fe_4N 単相は得られず、 ϵ - Fe_2N と γ' - Fe_4N の混合相が生成する。

(3) 窒化速度は従来の NH_3 ガス窒化処理に比較してイオン窒化処理の方が速くなる傾向が認められた。

(4) 未処理材は一般に炭素鋼, 低合金鋼に認められる摩耗特性となる。すなわち、摩耗は摩擦速度 1.37 m/sec で極大となり、その後摩擦速度の増加とともに減少し、再び速度の増加につれて増大する。一方、イオン窒化処理および NH_3 ガス窒化処理した試料は、いずれも未処理材の摩耗が極大となる、いわゆる機械的破壊摩耗域での摩耗、焼

付きが生じる高速での摩耗が非常に減少し、未処理材に比べて良好な耐摩耗性が得られた。

文 献

- (1) 千早 正：金属学会誌，**36** (1972)，519.
- (2) M. Hudis：J. Appl. Phys.，**44** (1973)，1489.
- (3) C. K. Jones and S. W. Martin：Metal Progr.，**85** (1964)，94.
- (4) B. Edenhofer：Heat Treatment of Metal，**1** (1974)，23.
- (5) B. Edenhofer：Heat Treatment of Metal，**2** (1974)，59.
- (6) 山中久彦：金属学会会報，**14** (1975)，111.
- (7) V. A. Phillips and A. U. Seybolt：Trans. Met. Soc. AIME，**242** (1968)，2415.
- (8) A. U. Seybolt：Trans. Met. Soc. AIME，**245** (1969)，769.
- (9) 千早 正，浦尾亮一，吉岡振一郎：金属学会誌，**39** (1975)，156.
- (10) H. Knüppel, K. Brotzmann and F. Eberhard：Stahl Eisen，**78** (1958)，1871.
- (11) 狩野邦彦，佐賀紀彦：金属学会講演概要，(1974・11月)，325.
- (12) 門間改三，矢島悦次郎：鉄鋼Ⅲ，新制金属講座新版材料篇，金属学会，(1967)，328.
- (13) 日本鉄鋼協会編：鋼の熱処理，丸善，(1969)，99.
- (14) О. И. Бутенко и Ю. М. Лахтин：Металловедение и Термическая Обработка Металлов，**6** (1969)，21.
- (15) 朝倉希一：金属の摩耗，丸善，(1948)，132～135.
- (16) 江川清美：潤滑，**19** (1974)，897.
- (17) 江川清美：潤滑，**19** (1974)，905.
- (18) 小川喜代一：金属表面技術，**18** (1967)，197.
- (19) S. W. E. Earles and M. G. Hayler：Wear，**20** (1972)，51.
- (20) 川本 信，曾根 匠，岡林邦夫：金属学会誌，**37** (1973)，357.
- (21) 岡本正三：鉄鋼材料，コロナ社，(1964)，313.

Ni-20Cr-3W 合金の高温クリープにおける 異常性と雰囲気の関係*

板垣 孟彦** 渡辺 亨** 依田 連平**

Takehiko Itagaki, Toru Watanabe and Renpei Yoda: The Effect of Atmosphere on Anomalous Behavior of High Temperature Creep of Ni-20Cr-3W Alloy. The creep rupture life of superalloys at high temperature in air is, sometimes, much longer than expected from its normal dependence on stress.

From a study of the creep rupture on Ni-20Cr-3W alloy, it was found that an extended rupture life took place exclusively in creep testing in an oxidizing atmosphere under a low stress, and that a deceleration of the deformation was observed for these specimens in a stage where an acceleration should be observed in normal cases. Since the acceleration is explained by propagation of cracks, this reverse trend is assumed to be due to the inhibition of crack propagation. A "pinning" of cracks by oxide particles formed at the tip of cracks was revealed metallographically for the specimens tested in the oxidizing atmosphere. As no extended rupture life was recognized for the specimens in the oxidizing atmosphere under a high stress, this pinning is thought to have an important role only in the creep under a considerably lower stress.

(Received December 27, 1975)

I. 緒 言

超合金のクリープに対する雰囲気の影響は大気中試験の場合にはこれまであまり問題にされていなかった。しかし最近、高温ガス冷却原子炉の開発が進められるなど超合金の使用温度はますます高まり、環境も多様化しており、大気を含めて雰囲気とクリープの関係は重要な問題となってきた。

ところで雰囲気の影響には種々のケースがあり、活性が

大なる雰囲気では通常の酸化スケール生成のほかに、時としては浸炭、脱炭、内部酸化等の組織変化を随伴するので、クリープ強度が低下することはよく知られている⁽¹⁾⁽²⁾。また不活性雰囲気下でも試験片表面へのガス吸着がクリープ特性に影響を与えることがある⁽³⁾⁽⁴⁾。これらの影響はクリープ速度に顕著に現れることが多い。

これとは別に超合金の大気中高温クリープにおいて、異常強化ともいふべき現象が現れることがある⁽⁵⁾⁽⁶⁾。これは大気中、高温、低応力において急激なクリープ破断寿命

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表