Mo - Zr 合金の窒化

矢野 信三* 諸住正太郎* 幸田 成康**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 10 (1981), pp. 1063~1070

Nitriding of Mo-Zr Alloys

Shinzo Yano*, Shotaro Morozumi* and Shigeyasu Koda**

Molybdenum alloys containing up to 2.5 mass%Zr were nitrided in a purified nitrogen (0.1 MPa) at 1473-1823 K. The hardness of the nitrided layer increased, with increasing zirconium content and decreasing treatment temperature, to the maximum value of 1400 VPN.

In specimens nitrided below 1573 K, coherent disc-shaped precipitates ~10 nm in diameter and ~0.5 nm in thickness were revealed by electron microscopy to form on {100}Mo planes, giving rise to continuous streaking in $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$ directions in the electron diffraction patterns. After nitriding above 1673 K, semi-coherent ZrN plates were observed to precipitate with the following orientation relationship: $\{100\}_{\text{ZrN}} // \{100\}_{\text{Mo}}$ and $\langle 100 \rangle_{\text{ZrN}} // \langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$.

Neither preferential precipitation nor denuded zone existed along grain boundaries, but the ZrN particle size was appreciably larger near boundaries than in places far from these. Rod-shaped ZrN particles were observed near the surface (~0.1 mm in depth) of alloys nitrided above 1673 K, and they were formed by the migration of grain boundaries sweeping up a high density of small precipitates in the grains.

At the nitrided layer front of alloys treated below 1623 K, a transition region occurred in which the hardness and the particle number density decreased gradually with depth. The formation of such a region is explained in terms of the low diffusivity of solute atoms. In this region a high density of the dislocations was also observed, which were induced to release volume expansion due to nitriding.

The nitriding kinetics obeyed a parabolic rate law in all cases. The layer thickness of alloys nitrided above 1673 K coincided with that predicted by Wagner's theory, but below 1623 K the thickness with a transition region was larger than that predicted by the theory.

(Received April 7, 1981)

I. 緒 言

少量の Ti⁽¹⁾, Zr⁽¹⁾, Hf⁽²⁾などを含む Mo 合金を窒化処理すると高温強度が改善されることが知られている。しかし、これらの研究では窒化処理による強化の有無のみを調べるのが主目的のため、処理温度、溶質濃度などの処理条件により処理後の性質がどのように変わるかは詳しく調べられていない。そこで、われわれはこれら合金を窒化処理により強化するとき、どのような条件が最適かを求めるための研究をし、前報⁽³⁾では Mo-Ti 合金につき報告した。それによれば、窒化速度は処理条件により必ずしも理論式から予想されるような放物線則に従わない場合があること、安定相のほかに非平衡相が形成される場合があるなど著しく処理条件により影響をうけることが分った。また、従来の結果は窒素中の微量の不純物酸素の影響をうけたものであることも示した。本研究では、Mo-Zr 合金を窒素

中で窒化処理したとき、処理温度や溶質濃度などにより処理後の硬さ、窒化速度、組織などがどのように変わるかを硬さ測定、光学および透過電子顕微鏡で調べた結果につき報告する。

II. 実験方法

Mo 粉末 (99.99%) とスポンジ Zr (99.8%) からアルゴン・アーク溶解により Mo-0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mass%Zr 合金のボタン状インゴットを溶製した。これらを 7×10^{-4} Pa の真空中で 2573 K で 7.2×10^3 s (2 h) 均一化焼鈍後、適当な大きさに切断し電解研磨したものを窒化処理用試料とした。

窒化処理は 0.1 MPa の N₂ 中で 1473~1823 K の温度で行った。処理後の性質が N₂ 雰囲気中の微量の不純物酸素により影響をうけることが分ったので、Mo-Ti 合金の場合

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学名誉教授 (Emeritus Professor of Tohoku University, Sendai)

合⁽³⁾と同じ方法で N_2 を純化し、処理中に N_2 雰囲気外により汚染されることを防ぐように注意した。処理材の断面硬さ測定には荷重 0.49 N の微小ビッカース硬さ計を用いた。また、同じ断面を光学顕微鏡で組織観察するとともに、窒化層の厚さを測微計で直接測定した。電子顕微鏡用試料は処理表面に平行に観察すべき深さまでエメリー紙で研摩し 0.2 mm 厚さの薄板を作り、これから放電加工で $\phi 3$ mm の円板状に打ち抜いたものをジェット研摩し作製した。ジェット研摩には 283 K の H_2SO_4 (15 cm³) + HCl (5 cm³) + CH_3OH (55 cm³) の溶液を用いた。観察は加速電圧 200 kV の JEM-200B で行った。

III. 実験結果

1. 光学顕微鏡組織

窒化した試料の光学顕微鏡組織を **Photo.1** に示す。1773 K で処理したものでは窒化層先端は均一に内部へ進行するのにたいし (Photo.1 (a)), 1673 K 以下で処理した試料では Photo.1 (b) に示すように窒化層先端より内部に亜粒界に沿って優先拡散した領域がみられる。

微量の不純物酸素を含む N_2 中で処理した試料では、Mo-Ti 合金の場合と同様に⁽³⁾処理表面に近い窒化層の一部に酸素の影響を受けた層がみられた。Mukherjee と Martin⁽¹⁾によるものもこのような組織であることから、彼らの結果は酸素の影響を受けたものと思われる。

2. 硬 さ

各温度で 9×10^4 s (25 h) 窒化した試料の断面硬さを **Fig.1** に示す。これを見ると処理温度が低く、溶質濃度の高い試料ほど処理後の硬さは大きい。Fig.1 (b) には Mukherjee らが Mo-1 mass% Zr 合金を 1573 K で 9.7×10^4 s 処理した

surface
↓

Photo.1 Optical micrographs of Mo-1 mass% Zr nitrided 9×10^4 s at (a) 1773 and (b) 1673 K.

ときの結果を破線で示す。本実験におけるほぼ同じ組成の Z-1 に比べ処理温度が 50 K 低いにもかかわらず彼らの結果が小さい値を示すのは酸素の影響を受けたことによると思われる。

先に報告した Mo-Ti 合金にくらべ Mo-Zr 合金のほうが窒化処理後の硬化は大きい。同じ温度で処理していないため直接比較できないが、たとえば、約 2 at% Ti を含む Mo-Ti 合金を 1673 K で処理したときに得られる表面硬さは 400 VPN であるのにたいし、ほぼ同じ溶質濃度である

Fig.1 Hardness profiles of Mo-Zr alloys nitrided 9×10^4 s (25 h) at different temperatures. Mark such as Z-0.5, 1, ... indicates Mo-0.5, 1, ... mass% Zr alloy respectively.

Mo-2at%Zr(Z-2)を50 K 高い1723 K で処理した場合でも1100 VPN の表面硬さが得られる。

3. 電子顕微鏡組織

Mo-1 mass%Zr 合金を1523 K で 9×10^4 s 窒化したときの組織とその電子回折像を **Photo.2** に示す。約0.5 nm 厚さ、2~14 nm 直径の粒子が密に ($\sim 10^{22}/\text{m}^3$) 観察される。回折像においてストリークが均一で構造をもたないため、整合ひずみをともない $\{100\}_{\text{Mo}}$ 面上に形成されている粒子が単に薄い板状の ZrN なのか、これとは組成、構造を異にするいわゆる G.P. 相なのかは明らかではない。このような組織が溶質濃度によらず1573 K 以下で処理した試料において窒化層全域に亘って観察された。

1673 K 以上で処理した試料においても硬さが著しく大きい表面近く (Fig.1(b), (c) で約0.1 mm 深さ) では、整合ひずみをとまな微細な粒子が析出する。一方、内部では **Photo.3** に示すような組織が観察される。これら板状粒子は ZrN であり、母相と $\{100\}_{\text{ZrN}} // \{100\}_{\text{Mo}}, <110>_{\text{ZrN}} // <100>_{\text{Mo}}$ の方位関係で析出している。また, Photo.3(b) から粒子は径にくらべ厚さが非常に薄いのが分る。これら板状粒子の界面には小さいもの (写真の左辺) ではその周囲に、中央部にみられる大きい粒子 (膜厚方向に粒子が重なり合って複雑な形状を呈している) では板面に沿っても $<110>_{\text{Mo}}$ 方向に界面転位がみられる (**Photo.4(a)**)。本実験で最も高温の1823 K で処理したときにはより高い密度の界面転位が観察され整合性が失われつつあるが (Photo.4(b)), 多くの板状 ZrN 粒子は擬整合状態で析出することが分った。これにたいし1623 K 以上の温度で窒化した試料において Photo.4(c) にみられるようなモアレ模様を併う四角形の厚い板状 ZrN 粒子がごくわずかに観察された。詳しくは別に報告するが、これはたとえば Photo.8 に示されるような転位上に優先析出し, Photo.4(a), (b) に示されるような地に均一に析出した粒子にくらべより早く整合性を失った結果生じたものである。なお、ここで粒子の優先析出に関係した転位は粒子が析出したのち粒子から離れて移動したために観察されない。

一般に、粒界に沿って優先析出、あるいは無析出帯など

の特別な組織は観察されないが、粒界近く ($\sim 7 \mu\text{m}$) では粒内にくらべサイズの大きい粒子が観察された (**Photo.5**)。他方, 1673 K 以上の温度で窒化した試料の表面近く (0.1 mm 深さ) に、粒界に沿って棒状の ZrN が観察された (**Photo.6**)。このような組織は、粒界移動が比較的かんたんにおきるとされる高温で処理した試料で、しかも、粒内に微細粒子が析出する表面近くのみ観察されること、および電子回折実験から領域(B)は結晶粒(A)と同じ方位であることから判断して、窒化初期に粒内に微細粒子が析

Photo.3 Electron micrographs of Mo-1 mass%Zr nitrided 9×10^4 s at 1723K; foil normal near $<123>$ ((a)). Inset diffraction pattern shows ZrN plates precipitate with the orientation relationship of $(100)_{\text{ZrN}} // (100)_{\text{Mo}}$ and $<110>_{\text{ZrN}} // <100>_{\text{Mo}}$.

Photo.2 Electron micrograph and diffraction pattern of Mo-1 mass%Zr nitrided 9×10^4 s at 1523K.

Photo.4 Electron micrographs of Mo-1 mass%Zr nitrided 9×10^4 s at (a) 1723 K, (b) 1823 K, and (c) 1723 K; foil normals $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$. Plates are semi-coherent in (a) and (b). Rectangular and thick non-coherent ZrN particles in (c) are formed on dislocations and sparsely observed in alloys nitrided above 1623 K.

出ることにより生じたひずみエネルギーを減少するため、はじめ(1)にあった粒界が結晶粒(C)内に析出する粒子を消費し、そのあとに棒状のZrNを残しながら(2)の位置まで移動する過程、すなわち、粒界反応による微細粒子の粗大化により生じたものと考えられる。

Fig.2 には Mo-1 mass%Zr を各温度で窒化したときの

Photo.5 Electron micrographs of Mo-1 mass%Zr nitrided 9×10^4 s at 1673 K. Neither preferential precipitation nor denuded zone is observed, but plates are much larger near grain boundary (a) than away from it (b).

Photo.6 Electron micrograph taken from 0.05 mm depth below surface of Mo-1 mass%Zr nitrided 9×10^4 s at 1723 K, showing ZrN rods formed by the migration of grain boundary from 1 to 2 sweeping up fine ZrN particles in grain (c).

硬さ分布を示す。1723 K では層先端での硬さは急に減少するのに対し、1623 K および 1523 K では徐々に硬さが減る遷移領域がみられる。Photo.7 には 1523 K で処理した試料の遷移領域における組織を示す。このような領域内では粒子密度が深さとともに減少することが分かる。

Photo.8 には 1623 K で処理した試料の遷移領域における組織を示す。Photo.8(a) で $\langle 110 \rangle_{\text{Mo}}$ 方向にそって観察される帯状組織は転位が束状に密に集積したものである(Photo.8(b))。また、Photo.8(c) にはこれら転位上へ優先

Fig.2 Hardness profiles of layer of Mo-1 mass%Zr nitrided 9×10^4 s at different temperatures. The layer front is sharp at 1723 K, but diffuse at 1523 and 1623 K.

析出したと思われる組織がみつめられる。層先端に生じる遷移領域、転位の成因については考察の項で述べる。

4. 窒化速度

各温度で処理したときの窒化層の厚さと処理時間の関係を Fig. 3 に示す。窒化層は、同じ温度で処理したとき溶質濃度が小さい試料ほど、また、同じ溶質濃度の試料では高温で窒化したときほどより速く内部へ進行することが分る。いずれの場合にも窒化層は処理時間とともに放物線則に従い増加する。窒化層先端に遷移領域が生じる試料では (Fig. 3(b), (d)), Fig. 2 に示したように光学顕微鏡では遷移領域を区別できないため、これを含めたものを窒化層の厚さとした。

IV. 考 察

1. 微細粒子の整合性と性質

Photo. 2 にみられる粒子が G.P. 相なのか、あるいは小さい ZrN が電子回折だけから明らかにできない。しかし、粒子が ZrN であってもそのサイズが Photo. 2 にみられる程度のときには母相にたいし整合性よく析出できることを示そう。Brooks⁽⁴⁾によれば、母相との界面において格子のずれが i がい転位のバーガス・ベクトルの大きさ $(|\mathbf{b}|)$ に達したとき粒子は整合性を失う。すなわち、このときの板状粒子の直径 (D) 、および厚さ (t) は $D = |\mathbf{b}|_D / \delta_D$ 、あるいは $t = |\mathbf{b}|_t / \delta_t$ で与えられる。ここで、 δ は母相と析出物の格子のずれをあらわし、母相および析出物の面間距離をそれぞれ d_1, d_2 とすると $\delta = 2(d_1 - d_2) / (d_1 + d_2)$ であ

Photo.7 Electron micrographs taken from a depth at (a) A, (b) B, and (c) C in the transition region shown on curve (a) in Fig. 2, showing a density of precipitates decreases with depth. Foil normals are near $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$.

る。ZrN が $(100)_{\text{ZrN}} // (100)_{\text{Mo}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{ZrN}} // \langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$ の方位関係で析出するとき、ZrN (NaCl 型, $a = 0.456$ nm), および Mo ($a = 0.3147$ nm) の単位格子の大きさから $\delta, |\mathbf{b}|$ を求めると、板面に沿っては $\delta_D = 0.024$, $|\mathbf{b}_D| = d_{(110)\text{Mo}} = 0.223$ nm, 厚さ方向では $\delta_t = 0.367$, $|\mathbf{b}_t| = d_{(200)\text{Mo}} = 0.157$ nm となる。これらの値を上式に代入すると $D = 9.2$ nm, $t = 0.43$ nm となる。Photo. 2 で観察される粒子サイズはこの値とほぼ同じかやや小さいことから、粒子が ZrN であるとしても整合性を保って析出しうることが分かる。

ところで、粒子が G.P. 相か否かは窒化にともない生じる母相の格子定数変化を測ることにより識別できる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。たとえば、窒化により Mo-Zr 合金から ZrN が析出するとき、固溶している Zr が減少するので母相の格子定数は減少する。これにたいし、窒化により Mo-Zr 合金から Mo-Zr-N 過飽和固溶体がつくられると、 $[N]$ が溶け込むことにより母相の格子定数は増加する。この過飽和固溶体から G.P. 相が生じても格子定数は変わらず、したがって、窒化により G.P. 相が生じるときには母相の格子膨張が期待さ

Photo.8 Structures in transition region shown on curve (b) in Fig.2, showing elongated dislocation bundles in $\langle 110 \rangle_{\text{Mo}}$ induced to release volume expansion due to nitriding (a), (b) and preferential precipitation on these dislocations (c). Foil normals are near $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$.

Fig.3 Thickness of nitrided layer vs square root of time for Mo-Zr alloys at different temperatures ($60 \text{ s}^{1/2} = 1 \text{ h}^{1/2}$).

れる。事実、窒化した Mo-Ti⁽⁷⁾, Fe-Mo⁽⁶⁾, -Cr⁽⁶⁾, -V⁽⁶⁾, -Ti⁽⁸⁾において格子膨張がみとめられており、G.P. 相が生じているものと考えられている。本実験でも、この方法で検討することが望ましいが、X線ディフラクトメータ用の多結晶試料がえられず確認できなかった。

2. 粒子の分散機構と窒化層先端組織

(1) 粒子の分散機構

低温で処理した試料において窒化層先端に硬さ、組織が

Fig.4 Schematic drawing of ZrN, Zr and N concentrations after nitrided at (a) a lower and (b) higher temperature. A transition region occurs in hardness and structure at layer front in (a) (see Fig.2 and Photo.7).

徐々に変わる遷移領域がみられた (Fig.2, Photo.7)。この成因を Fig.4 で説明しよう。遷移領域 (Δx) 内では深さとともに ZrN[†] の体積率 (C_{ZrN}) は減少した (Photo.7)。また、このような温度で窒化層先端が内部へ進行する間に Zr が拡散しうる距離は Photo.7 (a) の粒子間距離から考えてたかだか数 10 nm であり、 Δx の幅にくらべ非常に小さい。従って、 Δx 内の各深さで ZrN として析出した以外の Zr は固溶しているとみなされ (すなわち、 $C_{\text{Zr}} = C_{\text{Zr}}^0 - C_{\text{ZrN}}$)、各濃度は Fig.4 に示されるようになっていいると思われる。ところで、このような領域はつぎのようにして生じたものと考えられる。深さ x_1 で析出に必要な濃度 (C_N^P) 以上の N が供給されても Zr の拡散が遅いため、核形成し析出するための Zr 原子の集合が十分に行われず、N の一部のみ

が ZrN の析出に消費され残りの N はより内部へ拡散する。そして、 x_1 で Zr が析出しつくすときには x_2 の深さにおいても N は C_N^P 以上となり、同時に析出する領域が Δx

† 遷移領域内に析出する粒子 (Photo.7) は Photo.2 でみられるものと同じ性質であり、ZrN と異なる可能性が考えられる (IV.1. の考察)。ここでは粒子を ZrN として議論を進めるが、たとえ、これとは異なる組成のものであっても粒子が組成の一部として Zr を含むかぎり同じ考察が成り立つと考えられる。

の幅にわたり生じることになる。従って、 Δx の幅は (a) ZrN の析出速度と (b) Zr を固溶する Mo 中を N がより内部へ拡散する速さに依存する。析出が容易な高温では層先端で C_N^P 以上の N はすべて析出物形成に消費され析出が完了するまでより内部へ拡散せず、遷移領域は生じない (Fig. 4(b))。他方、低温で遷移領域が生じるとき、 Δx の幅は溶質の種類、濃度により影響をうける。N を捕捉しやすい溶質を含む合金中を N が拡散する速さ (D) は純金属中を拡散する速さ (D_P) とことなり、 $D \propto D_P / KX_S$ で表わされる^{(9)~(11)}。ここで K および X_S はそれぞれ溶質が N を捕捉する強さ、および溶質濃度を示す。 K , X_S が大きいと D は著しく減少し⁽¹¹⁾、そのため Δx は小さくなり、組織、硬さのうえで検知できない場合も考えられよう。この点について詳しい検討は行わなかったが、鉄合金を低温で窒化したとき上の考えを裏付けるように溶質の種類、濃度により遷移領域が生じたり生じなかったりすることが知られている^{(12) (13)}。

内部酸化は多くの合金系で研究がなされているにもかかわらず、層先端にこのような領域は今まで観察されていない。これは母相中の O の溶解度が N のそれに比べ小さいために、溶質が拡散しやすい高温で処理されるためである。すなわち、母相金属の融点を T_M 、処理温度を T とすると、窒化処理では $T/T_M = 0.4 \sim 0.5$ であり、他方、内部酸化は一般に $T/T_M = 0.8 \sim 0.9$ の温度でなされることによる⁽¹⁴⁾。

(2) 転位組織

窒化層先端で Mo-Zr 固溶体 + N $\rightarrow$ Mo + ZrN の反応により析出が生じるとき、Mo 固溶体、Mo, ZrN の各モル体積から反応にともなう体積変化を見積ると析出後 $\sim 1\%$ の体積増加が予想される。このような体積変化は処理温度によりつぎの2つの方法で緩和される。空孔が移動しやすい高温で処理したときには、析出しつつある粒子界面の応力場により空孔はその界面へ拡散し、ある量集合すると体積増加を緩和しながらつづけて Photo. 4(a) にみられるような界面転位をつくる。これに対し、低温では空孔が移動しにくいいためこの方法により体積増加を緩和できず、内部応力が発生する。この場合、低温で窒化した Mo-Ti 合金⁽³⁾あるいは浸炭した Ni⁽¹⁵⁾において知られるように、未窒化部にある転位源が活動し、この転位のすべり運動により内部応力は緩和される。Photo. 8 にみられる組織は未窒化部の $\{110\}_{Mo}$ 面上をすべり運動してきた転位が硬化した窒化層先端のところですべり面と膜面との交線 $\langle 110 \rangle_{Mo}$ 方向に沿って集積して生じたものである。より低温で処理し Photo. 7 にみられるような整合粒子が析出する試料においても、体積変化はすべり変形により緩和されるものと考えられる。にもかかわらず、転位組織はみとめられなかった。このことから、整合粒子の析出にさいしては体積変化がないと考えることもできるが、粒子の性質が明らかに

されていないこともあり、その理由はよく分らない。

なお、転位の形成機構の詳細、析出物の形状および Photo. 8(c) に示すような分布におよぼす転位の影響などについては別に報告する。

3. 窒化速度

すべての温度で窒化層は放物線則に従い増加した (Fig. 3)。Fig. 4(b) に示すように層先端で ZrN の析出がすみやかに生じるとき、Wagner⁽¹⁶⁾によれば窒化層の厚さ X は次式で与えられる。

$$X = [2C_N D_N t / x C_{Zr}]^{1/2}$$

ここで C_N : 試料表面での N 濃度, D_N : Mo 中の N の拡散定数, C_{Zr} : Mo 中の Zr 濃度, t : 処理時間, x : 形成される窒化物の窒素 N と溶質原子 Zr とのモル比 (ZrN が生じるとき $x=1$) を示す。層先端に遷移領域のみとめられなかった処理温度につき、Fig. 3(a), (c) から $C_N D_N = [X^2 C_{Zr} / 2t]$ の関係を使って求めた透過能 $C_N D_N$ を Fig. 5 に示す。これらの値は Evans と Eyre⁽¹⁷⁾ が高温での拡散実験より求めた値とよく一致することから、これらの温度では Wagner の理論に従い窒化層は進行すると判断される。

Fig. 5 Permeation constant for nitrogen in Mo-Zr alloys at two temperatures.

一方、Fig. 4(a) に示すような遷移領域が層先端に生じるとき、Wagner の式から窒化層の厚さをただちに予測することはできない。なぜならば、遷移領域内に析出する粒子が ZrN と異なる組成をもつ可能性があり (IV. 1. の考察)、本実験では粒子の組成を明らかにしていないことから上式における x を評価できないためである。また、析出粒子がたとえ ZrN であるとしても層先端で析出を完了しながら窒化層が進行すること (Fig. 4(b) で示される機構) を前提とする Wagner の式から得られる窒化層の厚さは Fig. 4(a) に示される遷移領域 ($X_1 \sim X_2$) の中間の値を与えるものと予想される。事実、Mo-1 mass%Zr 合金を 1473 K で 9×10^4 s (25 h) 窒化したときの窒化層厚さはこの温度における透過能 $C_N D_N = 2.2 \times 10^{-15} m^2/s$ ⁽¹⁷⁾ を上式に代入して求めると $2 \times 10^{-4} m$ となり、実験による遷移領域 (Fig. 2 で曲線 (a) において、 $1.6 \sim 3.4 \times 10^{-4} m$) の中間の値がえられた。同様に他の試料においても遷移領域を含めた窒化層の厚さ (Fig. 3(b), (d)) は ZrN を析出するとして上式から求めた値にくらべやや大きいことが分った。

V. 結 論

0.5~2.5 mass%Zr を含む Mo 合金を 1473~1823 K の純化した窒素中 (0.1 MPa) で窒化処理し、硬さおよび窒化速度の測定、透過電子顕微鏡による組織観察をおこない、つぎの結果を得た。

(1) 窒化後の硬さは処理温度が低く、Zr 濃度が高いものほど大きく、最も大きいものでは約 1400 VPN の表面硬さが得られた。この合金系は窒化処理した同じ溶質濃度をもつ Mo-Ti 合金とくらべ著しく硬化する。

(2) 1573 K 以下で処理した試料では整合ひずみをともなう約 0.5 nm 厚さ、10 nm 直径の板状粒子が {100} Mo 面上に生じ、その電子回折像上には $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$ 方向に均一なストリークが観察された。本実験だけからこの粒子が G.P. 相なのか、あるいは単に微細な ZrN かは明らかにしえなかった。1673 K 以上で処理した試料では界面転位をともなう板状の ZrN が母相と {100} ZrN // {100} Mo, $\langle 100 \rangle_{\text{ZrN}} // \langle 110 \rangle_{\text{Mo}}$ の方位関係で析出するのが観察された。

(3) 一般に、粒界に沿って優先析出、あるいは無析出帯などの特別な組織は観察されないが、粒界近くでは (~7 μm) 粒内にくらべサイズの大きい粒子が観察された。他方、1673 K 以上の温度で窒化した試料の表面近く (~0.1 mm 深さ) に、粒界に沿って大きい棒状の ZrN が観察された。これは粒内に析出する小さい粒子によるひずみエネルギーを緩和するため粒界が移動し粒界反応による微細粒子の粗大化により生じたものと考えた。

(4) 1623 K 以下で処理した試料において、窒化層先端に硬さ、析出粒子の体積率が徐々に減少する遷移領域 (~100 μm 幅) が存在した。これは処理温度が低く Zr の拡散が遅いため ZrN が析出しにくいことにより生じたものと考えた。また、このような領域内には窒化処理にともない生じる体積増加を緩和するため導入されたと思われる高い密度の転位組織が観察された。

(5) すべての処理温度で窒化層の厚さは時間とともに放物線則に従い増加した。1673 K 以上で処理した試料では窒化層は Wagner の理論に従い進行した。他方、より低温で処理し窒化層先端に遷移領域がみつめられた試料では、これを含めた層の厚さは理論から予想されるものとくらべやや大きい値を示した。

最後に電子顕微鏡用薄膜の予備試料 (0.2 mm 厚さ) を作製するにあたり箕西靖秀博士 (金属材料研究所) により考案された研摩治具を使用したことを附記し、深甚なる謝意を表する。

文 献

- (1) A.K. Mukherjee and J.W. Martin: J. Less-Common Metals, **2** (1960), 392; **3** (1961), 216; **5** (1963), 117, 403.
- (2) J.B. Mitchell: Acta Met., **19** (1971), 1063.
- (3) 矢野信三, 諸住正太郎, 幸田成康: 日本金属学会誌, **43** (1979), 658.
- (4) H. Brooks: Metal Interface, ASM, Cleveland, (1952), p. 20.
- (5) A. Krawitz and R. Sinclair: Phil. Mag., **316** (1975), 697.
- (6) K.H. Jack: Heattreatment (1973), Metal Soc., London, (1975), 39.
- (7) S. Yano, S. Morozumi and S. Koda: Scripta Met., **12** (1978), 467.
- (8) D.H. Jack: Acta Met., **24** (1976), 137.
- (9) R.A. Perkins and R.A. Padgett: Acta Met., **25** (1977), 1221.
- (10) M. Koiwa: Acta Met., **22** (1974), 1259.
- (11) R.J. Lauf and C.J. Altstetter: Acta Met., **27** (1979), 1157.
- (12) Ö.E. Atasoy: Trans. JIM, **17** (1976), 625.
- (13) P. Hayes and P. Grieveson: Scripta Met., **9** (1975), 39.
- (14) J.L. Meijering: Advances in Material Research, Vol. 5 (1971), 1-81, New York, Wiley Interscience.
- (15) J.K. Boah and P.G. Winchell: Met. Trans., **6A** (1975), 717.
- (16) C. Wagner: Z. Electrochemie, **63** (1959), 772.
- (17) J.H. Evans and B.L. Eyre: Acta Met., **17** (1969), 1109.