鉄合金のプラズマ処理- (Ⅱ) オーステナイト系鉄合金 (Fe-18Cr-9Ni) のプラズマ窒化

桑原 秀行^{☆1}, 高田 潤^{☆2}^{☆1} 応用科学研究所, 〒606 京都市左京区田中大堰町49.^{☆2} 岡山大学工学部精密応用化学科, 〒700 岡山市津島中.

Plasma Processing of Iron Alloys-(Ⅱ) Plasma Nitriding of an Austenitic Iron (Fe-18Cr-9Ni) Alloy

Hideyuki Kuwahara^{☆1} and Jun Takada^{☆2}^{☆1} Research Institute for Applied Sciences, Tanaka Ohicho Sakyo-ku, Kyoto 606.^{☆2} Faculty of Applied Fine Chemical, Department of Engineering, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama 700.

Received December 12, 1991

To discuss plasma nitriding process as a kind of preparing process of functional gradient material, various characteristics of the layers nitrided by plasma of a mixed gas of nitrogen and hydrogen were studied. Fe-18Cr-9Ni alloy was nitrided at the range of temperature from 723 to 823 K for various periods (3.6 ks to 108 ks), and then each specimen was immediately quenched into iced water. Microstructural observation, x-ray diffraction examination, measurement of hardness, EPMA analysis of nitrogen, chromium, nickel, and iron, and chemical analysis of the surface layer of specimen were conducted. TEM observation of extracted CrN particles was also carried out to determine their mean diameter. The main results are as the follows: (1) The plasma nitriding is available for preparing FGM. (2) The profile of dissolved nitrogen in the nitriding layer, in which CrN was precipitated, decreased continuously from the specimen surface to the nitriding front. (3) The nitrogen is dissolved to 1.73wt% at 823 K. This nitrogen content is equal to about 10 times of the reported values. (4) The mean size of the CrN particle is 7nm in diameter.

I 結 言

傾斜機能材料の多くは、粉末法、CVD、PVD、メッキ、溶射法などによって研究が進められている。いずれの方法も得られる性質の連続的傾斜化を実現するために、精力的な研究が行なわれている¹⁾。これに対して、拡散法による機能傾斜材料の作製は、

性質の連続的変化を容易に得ることができる。例えば、窒素を試料表面から侵入・固溶・拡散させる窒化法である。従来、窒化は、NH₃ ガス気流中で試料を加熱して行なわれてきたが、近年、N₂ と H₂ の混合ガスをグロー放電によってプラズマ化して窒化反応を進めるプラズマ窒化法が工業的に広く用いら

れるようになった。著者らは、鉄合金のプラズマ窒化による反応機構や強化機構について系統的に研究した²⁻⁶⁾。これらの研究において、NH₃ ガスによる高 Cr 鉄合金の窒化が表面酸化被膜のために困難であるのに対して³⁾、プラズマ窒化はこれを極めて容易に窒化できることを示した²⁾。

本研究は、Fe-18Cr-9Ni 鉄合金をプラズマ窒化して、傾斜機能材料作製法としてのプラズマ窒化法の有効性を検討する。

II 試料および実験方法

ステンレス製の真空槽の中にヒーターを配置した装置に、N₂ (=0.5~1.3 Torr) と H₂ (=1.5~3.7 Torr) を導入し、直流グロー放電によってプラズマ化して Fe-18Cr-9Ni 合金をプラズマ窒化した。窒化は、723, 773, 823 K においてそれぞれ 3.6, 18, 2.4, 108 ks 行い、プラズマ窒化後、直ちに氷水中で試料を冷却した。なお、昇温中は H₂ のみを導入した。試料断面において、光学顕微鏡による組織観察、微小硬さ測定 (測定荷重; 100 g, 荷重時間; 30 s), EPMA (日立, X-650) による濃度分析、及び円柱状試料をプラズマ窒化して、試料表面層を旋盤で削り、切粉を化学分析した。更に、試料表面から抽出レプリカ法によって析出物を採取して、TEM 観察を行なった。

III 実験結果および考察

3. 1 組織観察

823 K で 43.2 ks プラズマ窒化した試料断面の

Fig.1 Typical microstructure of Fe-18Cr-9Ni alloy nitrided at 823 K for 43.2 ks.

組織を Fig.1 に示す。窒化層先端 F は試料表面 S に平行に成長していることが判る。また、試料表面に外部窒化層は形成されていない。同じ試料の NH₃ ガス窒化³⁾や低濃度のフェライト系鉄合金のプラズマ窒化⁴⁻⁵⁾では試料表面に外部窒化層を形成するのと対照的である。これは以下の理由によると考えられる。試料表面で鉄窒化物が形成されても、プラズマ中のイオンの衝突によって鉄窒化物がスパッタされるために、試料表面では鉄窒化物が成長しないからである⁶⁾。従って、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化では、プラズマと合金とが直接反応する。

3. 2 硬さ分布

試料断面における硬さ測定結果の一例を Fig.2 に示す。試料表面から窒化層先端までほぼ一定の硬さを示していることから、窒化層中には均質な窒化物の析出が予測される。本合金の NH₃ ガス窒化による硬さは表面で約 HV=1100 であり、試料表面から内部に向かって低下している³⁾。なお、試料表面から窒化層先端までの距離と Fig.1 に示した窒化層の厚さとは一致する。

3. 3 EPMA

試料表面から窒化層中の N, Ni, Cr, 及び Fe 濃度を EPMA によって分析した結果を Fig.3 に示す。窒素濃度は、窒化層中ではほぼ一定の濃度を示し、窒化層先端において急激に低下していることが判る。組織、断面硬さ及び EPMA から求められる窒化層の厚さはほぼ一致している。

窒化層の厚さの 2 乗と窒化時間 t とは比例し、 $E^2 = K_p t$ (1) と表わされる。比例係数 K_p は窒化層の成長速度定

Fig.2 A profile of hardness of Fe-18Cr-9Ni alloy nitrided at 823 K for 43.2 ks.

Fig.3 Concentration profiles of N, Cr, Ni, and Fe on the cross section of Fe-18Cr-9Ni alloy nitrided at 823 K for 108 ks.

数を意味している。各プラズマ窒化温度における K_P を求め、その温度依存性を求めると、

$$K_P = 1.15 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{121 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (2)$$

となる。これより、本プラズマ窒化法により傾斜機能化した窒化層の成長を制御することが可能となる。

3. 4 化学分析

試料表面から約 $0.5 \mu\text{m}$ の層を削り採り、固溶窒素及び CrN となった窒素とに分離して化学分析した結果を Table 1 に示す。本合金に固溶している窒素量は、723 K で 1.37wt%, 823 K で、1.73 wt% である。Fe-Ni-Cr-N 系の平衡状態図に関する研究から、873 K における固溶窒素濃度は 0.1 wt% と報告されている⁷⁾。また、Cox とEckel は類似の試料を 811~866 K で NH_3 ガス窒化した場合、固溶窒素量が 0.125~0.177wt%⁹⁾ であることを報告している。これらと比べると、本研究の固溶窒素量は極めて高い値を示している。プラズマ窒化では、

合金試料表面に鉄窒化物を形成しても直ちにスパッタされて試料表面で鉄窒化物が成長せず、窒化中常にプラズマと合金との直接反応が生じるために、プラズマ中の種々の活性種が反応して、多量の窒素が合金中へ固溶したものと考えられる。

3. 5 X線回折

試料表面及び窒化層内部の試料表面に平行な面で X 線回折を行なった結果、窒化層は、試料表面から窒化層先端までオーステナイト (以下、 γ) 相と CrN の二相で構成されている。試料表面での X 線回折結果を Fig.4 に示す。同定された γ 相の大きさと試料表面からの検出位置との関係を Fig.5 に示す。窒化層中の γ 相の格子定数は窒化前の γ 相の格子定数よりも大きく、試料表面から内部に入るほど格子定数は小さくなるのが判る。窒素原子の γ 相中への侵入量が多いほど、 γ 相の格子定数が小さくなることが知られている⁹⁾。従って、Fig.5 の格子定数は固溶窒素濃度を反映しており、窒化層中の固溶窒素量が試料表面から窒化層先端までプラズマ窒化によって連続的に変化することを示している。

また、Fig.4 に示すように、窒化層中では析出物 CrN が微細に分散析出するので、高い硬さ (Fig.2 参照) を示す。従って、優れた耐摩耗性を有する傾斜機能材料となることが期待される。

3. 6 TEM観察

Fe-18Cr-9Ni 合金をプラズマ窒化すると窒化層全域に亘り、CrN 粒子を析出することが判った。この CrN の大きさを調べるために、試料表面から CrN を抽出し TEM 観察を行なった。その結果を Fig.6 に示す。CrN の大きさは、対数正規分布を示し、平均粒径は 7 nm と求められた。同様の分布が高田らの内部酸化の研究で報告されている¹⁰⁾。即ち、Fe-18Cr-9Ni 合金をプラズマ窒化すると、ナノメートル級の析出物 CrN と母相 γ とのナノメートルコンポジットの窒化層を形成し、且つ、固溶窒素

Table 1 Results of chemical analysis of surface layer of specimens plasma-nitrided.

Components	Plasma nitriding temperature		
	723 K	773 K	823 K
Dissolved nitrogen content (wt%)	1.37	1.55	1.73
Cr content as presented CrN (wt%)	15.52	15.96	16.40
Dissolved chromium content (wt%)	2.48	2.04	1.60

量を試料表面から試料内部へ傾斜化した材料を作製することができる。

Fig.4 An x-ray diffraction pattern of Fe-18Cr-9Ni alloy nitrided at 823 K for 108 ks.

Fig.5 Relationship between the lattice constant of austenite phase nitrided at 823 K and the distance from the specimen surface.

Fig.6 Bright field image of extracted CrN particles.

IV ま と め

Fe-18Cr-9Ni 合金を N_2 と H_2 混合ガスを用いて 723~823 K で 3.6~108 ks プラズマ窒化し、傾斜機能材料作製方法としてのプラズマ窒化法を検討した。以下の結論を得てプラズマ窒化法が傾斜機能材料の作製法として有効であることを示した。

- (1) オーステナイト中の固溶窒素量を飛躍的に増加させることができた。
- (2) 試料表面から窒化層先端まで一種類の窒化物 CrN を析出した窒化層を形成した。
- (3) 固溶窒素濃度は、7 nm 程度の CrN と窒素を固溶した母相 γ から成るナノメーターコンポジットである窒化層中を試料表面から内部に向かって徐々に減少する。

謝 辞

EPMA 分析, X 線回折, 及び化学分析をして下さいました京都大学工学部技官 哇崎義輝氏, 同 木村訓氏, 及び同 (当時) 北村辰夫氏に感謝致します。

文 献

1. 例えば, 粉体粉末冶金協会平成 3 年度秋季大会講演概要集, (1991), 32-43.
2. H.Kuwahara, J.Takada, and I.Tamura: Pro. of ISPC-7th, Eindhoven. (1985)474.
3. H.Kuwahara, H.Matsuoka, J.Takada, Y.Tomii, S.Kikuchi, and T.Takayama: J.Materials Sci., **25**(1990)4120.
4. J.Takada, Y.Oizumi, H.Miyamura, H.Kuwahara, S.Kikuchi: Oxidation of Metals, **26**(1986)19
5. 高田 潤, 松本宏之, 桑原秀行: 粉体粉末冶金協会平成 3 年度秋季大会講演概要集, (1991)44
6. H.Kuwahara, H.Matsuoka, J.Takada, S.Kikuchi, Y.Tomii, and I.Tamura: Oxidation of Metals, **36**(1991)143.
7. 増本 健, 今井勇之進: 日本金属学会誌, **33**(1969)1364.
8. J.F.Eckel and T.B.Cox: J.Materials, **3**(1968)605.
9. 土屋正行, 泉山昌夫, 今井勇之進: 日本金属学会誌, **29**(1956)427.
10. J.Takada, S.Miyawaki, K.Kamata, and M.Adachi: Trans.JIM., **25**(1984)784.