研 究

プラズマ窒化による Fe-Cr 合金の組織及び硬さ傾斜の制御

Novi Granito^{☆1}, 桑原 秀行^{☆2}, 相澤 龍彦^{☆3}^{☆1} 東京大学工学研究科金属工学専攻, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1.^{☆2} 応用科学研究所, 〒606-8202 京都市左京区田中大堰町 49.^{☆3} 東京大学先端科学技術研究センター, 〒153-8904 目黒区駒場 4-6-1.

Microstructure and Graded Hardness Control in Fe-Cr Alloy by Plasma Nitriding Technique

Novi Granito^{☆1}, Hideyuki Kuwahara^{☆2} and Tatsuhiko Aizawa^{☆3}^{☆1} Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo 113-8656.^{☆2} Research Institute for Applied Science, Tanaka-Ohicho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8202.^{☆3} Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Tokyo 153-8904.

Received January 10, 2001

SYNOPSIS

Fe-Cr alloys have been nitrided by plasma process in the temperature range of 773 to 893 K to develop a controlled nitrided microstructure. Typical microstructures of nitriding layers were observed on the cross section of specimens plasma nitrided at temperature below 823 K. A novel nitriding layer of stripe pattern was observed on the cross section of Fe-13Cr alloy, which was plasma nitrided at 873 K for 176.4 ks. This microstructure consisted of sub-layers, which seems to have different dissolved chromium content each other. Also it was observed that the hardness gradually increased from the specimen surface toward the nitriding front before changed sharply to the same level as matrix hardness. Such phenomena can not be explained only by nitrogen diffusion process during the nitriding, but also diffusion of alloying elements i.e. Cr should be considered to contribute significantly to the stripe-pattern microstructure. A series of frictional wear examination result showed that such nitrided layer properties should be a good candidate for improving wear resistance.

KEY WORDS

plasma nitriding, graded hardness, chromium diffusion

1 緒 言

鉄鋼材料の硬さ, 耐摩耗性, 疲労強度の向上, あるいは耐食性の向上のために多種多様な表面改質技術がある. 中でも窒化処理はいろいろな機械部品や自動車部品などに適用されている. 窒化処理時間の短縮化, 窒化処理用ガス消費量の低減や窒化層組織の制御性を容易にするために, 窒化技術の中でも, 近年は特にプラズマ窒化技術が種々の分野での機械部品機能向上のために用いられることが多くなっている¹⁻⁴⁾. しかし, 窒化機構や窒化層組織が十分に解明されていない部分も残されており⁵⁾, これらの解明が強く望まれている. このためには, プラズマ窒化機構の詳細な解明を行う必要がある. さらに, プラズマ窒化は窒化層組織の制御性が容易であることから, 従来の窒化法に比較して, より高性能の表面材料設計ができることが期待される.

一般的鉄鋼材料の窒化では, 表面に鉄窒化物の層を数 μm の厚さで形成する. この鉄窒化物の層は, 外部窒化層と呼ば

れている. さらにこの外部窒化層の内側に窒素を固溶したマトリックス中に合金窒化物を析出した数百 μm の厚さの内部窒化層が形成される⁶⁾. この窒化物析出物の分布形態は, 窒化温度, 窒化時間, ガス組成と圧力などの窒化条件と合金組成に大きく影響される^{7,8)}.

一般機械構造用低合金鋼の実用面から考えると, 耐摩耗性改善のための材料表面改質設計のあり方についての概念をどのように構築するかは極めて工業的に重要なことである. 窒化層の典型例は, 外部窒化層で最大硬さを示し, その内部に続く内部窒化層における硬さは未窒化層の硬さへと連続的に徐々に変化することはよく知られている. しかし, このような硬さ分布では面圧の高い摩擦条件において亀裂が発生すると容易に窒化層先端にまで達するので, 高面圧摩擦する機械部品の応用には向いていない⁹⁾. このような条件に耐えるようにするためには, 新しい表面構造組織材料を創製して耐摩耗性の向上と摩擦係数の低減を同時に計る必要がある. このために, 例えばPVD法によりCrNの硬い層と靱性のある比較的

柔らかいCr層を交互に積層することによって優れた耐摩耗性を示した報告がある¹⁰⁾。このような方法は二次元的な表面構造組織を形成したといえるが、高面圧が負荷され且つ回転や摺動などの運動を行うような機械部品においてはその応力が三次元の分布をしており、これに応答できる表面構造組織設計が求められている。そのためには、プラズマ窒化によって窒化層の組織制御を行ない、高面圧の負荷に耐え得る三次元表面構造組織を実現する必要があると考えられる。

上記のような三次元表面構造組織設計の実現のために、窒化層の組織制御の可能性を検討する必要がある。このために、制御因子の溶質原子の単純化と制御因子の確保、即ち、Fe-Cr二元系合金とすることによって溶質元素をCr一種類として単純化を計る一方、Fe-Ti二元系合金のように窒化に伴い溶質原子であるTiの全てがTiNとして析出するよりも溶質原子のCrの一部は析出窒化物として母相中に分散析出し、また残りのCr原子は固溶Crとして母相Fe-Cr二元系合金を構成することによって現象の単純化と制御の自由度を確保して、三次元表面構造組織設計の実現の検討を行うことにした。このような目的に到達するためにまず本研究では、Fe-Cr合金を用いて、773 Kから873 Kの温度域においてプラズマ窒化することにした。Fe-Cr系を窒化すると、全ての固溶元素Tiが窒化物となるFe-Ti合金の場合と異なり、窒化先端では一部のCrが固溶状態のままとなり、特に低Cr合金ではこれが窒化層の硬さ傾斜をもたらすという報告があった¹²⁾。本研究ではこのようなCr挙動に注目をし、窒化温度変化による窒化組織へのCrの影響を検討し、新しい窒化特性を見出すことを目的とした。

2 実験方法

供試材にFe-13Cr合金(C: 0.002, Si: 0.22, Mn: 0.01, P: 0.001, S: 0.001, Cr: 13.68, Al: 0.001, Ti: 0.026, N: 0.0007, O: 0.004)を用いた。試料を $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$ に切出してからエメリー研磨試#1000まで研磨後に、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでバフ研磨した。その後にアセトン中で10分間超音波洗浄を行った。

プラズマ窒化は、水素分圧399 Paと窒素分圧133 Paのガス雰囲気中で直流電圧-300 Vを試料に印加して直流グロー放電を発生させて、試料温度を773, 823, 873 Kに加熱保持して行った。尚、窒化中のプラズマ条件(ガス分圧と全圧、放電電圧と電流)は一定に保ち、試料温度は真空槽内に設けたヒータによって変化させた。

用いたプラズマ窒化装置の概略をFig.1に示す。試料を設置する試料台は高電圧陰極であり、真空槽と電氣的に絶縁されている。真空槽は陽極に接続されて接地されている。試料を試料台に設置後、ロータリーポンプで真空槽内を3 Paまで排気してから、399 Paまで水素を導入した。その後、ヒータで加熱を開始すると同時に試料に直流電圧を印加して水素プラズマも併用して試料を所定の温度まで加熱してから、窒素を133 Paまで導入して全圧力を532 Paとした。この窒素ガスを導入した時点を窒化開始時間とした。また、窒素ガス導入

中に印加電圧を注意深く-300 Vになるように調整した。試料温度は同程度の大きさのダミー試料に石英管で電氣的に絶縁された電気絶縁型シース熱電対を挿入して計測し、ヒータへの電力を制御した。所定の時間プラズマ窒化してから、窒素ガスの導入を停止して399 Paの水素ガス気流中で試料を室温まで冷却した。

窒化した試料を窒化方向に平行にマイクロカッターで切断し、この切断面を鏡面に研磨後、試料表面近傍から試料内部へ窒化方向に平行にビッカース硬さ(測定荷重0.98 N, 測定荷重負荷時間30 s)分布を測定した。また、同じ断面において腐食液(5 g $\text{FeCl}_3 + 2 \text{ ml HCl} + 96 \text{ ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$)で腐食して光学顕微鏡(ニコン製型)と走査型電子顕微鏡(日立製S800型, Philips製EDAX分析器-ECON IVとEDAM附属)を用いて組織観察を行ってから、試料断面におけるCr濃度分布を調べるためにエネルギー分散法(EDX)による分析を行った。濃度分析は試料断面において窒化方向に幅 $10 \mu\text{m}$ ごとに加速電圧20 kV, 取り出し角度 34.57° で行った。試料窒化表面においてX線回折によって相の同定を行った。また、窒化した試料の耐摩耗性をスカップ試験で評価した。スカップ試験は荷重を 0.083 kg/s の割合で増加して行った。

3 実験結果および考察

3.1 窒化温度 $773 \text{ K} \leq T \leq 823 \text{ K}$ における窒化組織

Fe-13Cr合金を773 Kで57.6 ksプラズマ窒化した試料の断面における窒化層組織をFig.2に示す。図中のSは試料表面を、Fは窒化層先端を、Eは窒化層の厚さをそれぞれ示している。外部窒化層の厚さは $2\text{--}3 \mu\text{m}$ 程度あり、内部窒化層の厚さは約 $120 \mu\text{m}$ と計測される。このような窒化層組織は既に高田ら¹¹⁾によって報告されている組織と同様である。従って、上の窒化層組織も窒素の体拡散によって窒化層が成長した結果を示

Fig.1 Schematic illustration of plasma nitriding apparatus.
(1) Specimen, (2) Dummy specimen, (3) Specimen table,
(4) Anode, (5) Heater, (6) Cathode, (7) Thermocouple,
(8) N_2 gas inlet, (9) H_2 gas inlet, (10) To rotary pump.

Fig.2 Microstructure of Fe-13Cr after plasma nitrided at 773 K for 57.6 ks.

Fig.3 XRD pattern on the surface of Fe-13Cr after plasma nitrided at 823 K for 90 ks.

すものと推測される。

823 Kで90 ks窒化した試料の窒化層を構成する相を同定するためにに行ったXRDの結果をFig.3に示す。図から判るように α -Fe、 γ' -Fe₄N及びCrNの三相で窒化層が構成されている。従って、Fig.2に示した組織の外部窒化層は γ' -Fe₄Nであり、内部窒化層は、マトリックス α -Fe中にCrNが分散析出した窒化層から構成されていると判断される。このことは、Fig.2に示した2-3 μ mの外部窒化層はFeとNのみにより構成されていることを示している。しかし、窒化前にはCrはFe中に均一に固溶していたはずであるので、固溶Crは試料表面にも存在するものと推測される。この推測からは上記の外部窒化層の構

Fig.4 Hardness profile on the cross section of Fe-13Cr after plasma nitrided at 773 K for 57.6 ks.

成は γ' -Fe₄Nとするよりも γ' -(Fe, Cr)₄Nとするべきであろう。この解明にはX線光電子分光法などによる詳細な研究を行うことにしている。

上記の組織におけるビッカース硬さ分布をFig.4に示す。表面硬さはほぼHv1000に到達し、窒化層先端までHv1000を維持している。窒化層先端で硬さは急激に未窒化域の硬さまで低下している。このような硬さ分布はFig.2に示した組織と同様に既に報告¹¹⁾されているものと類似する典型的な窒化層の硬さ分布である。以上のことから823 K以下におけるFe-13Crの窒化機構は次のように定性的に説明できる。

窒化中に窒素が試料内部へ拡散して、窒素との親和力が強いクロムと窒素が反応する。そして、窒化クロム析出物を析出し、更に表面での固溶窒素濃度が濃化すると外部窒化層を形成する。このような場合、内部窒化層の硬さの上昇は、溶質元素の全てが窒化中に窒化物として析出したと仮定すると、析出析出窒化物の体積比の平方根に比例する。このことは、Fe-Ti合金の場合について報告されている¹²⁾強化機構から類推できる。

温度823 K以下の窒化では上述のように典型的な窒化層組織を得たが、このような硬さ分布では面圧の高い摩擦条件において亀裂が発生すると、容易に窒化層先端に達することは既述のとおりである。したがって、大きな荷重の下で良好な耐摩耗性を示すためには窒化層の組織とその性質の改善が望まれる。例えば、硬質表面膜では膜と基板との間に大きなせん断応力が作用するのに対して、傾斜機能材料のように硬さプロファイルを傾斜化すると深さ方向に沿って応力が連続的に緩和される¹³⁾。このことは面圧の高い摩擦条件下での使用に好良な結果をもたらす。Fe-3Crのような低合金や日本工業規格(以下、JIS)のSCM 415鋼のような低合金鋼を窒化すると

このような硬さ傾斜プロファイルを得る。このような硬さ傾斜は反応析出型の窒素拡散機構により容易に理解できる¹⁴⁾。窒化機構は通常、以下のフィックスの第1法則により説明できる。

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\{ v D_{Cr} \left(\frac{\partial N_{Cr}^x}{\partial x} \right)_{x=E+\Delta t} + D_N^N \left(\frac{\partial N_N^x}{\partial x} \right)_{x=E-\Delta t} \right\} = 0 \quad (1)$$

ここで、 D_{Cr} 、 D_N 、 E はそれぞれCrの拡散係数、Nの拡散係数、および窒化先端である。この式は、

- ① 窒化物を形成する合金元素Crと窒素との反応が常に窒化先端で生じる。
- ② 未窒化域中の固溶Crが窒化層先端へ拡散する速度は窒素の拡散速度より遥かに小さく無視する。

という仮定の下に解いている。従って、窒化層の成長は主に窒素の拡散により支配される。また、拡散した窒素は窒化層内部に行くほどその濃度が緩やかに低下するので、低Cr合金では窒素と反応し、クロム窒化物を形成するCrが少なく、硬さ分布はほぼ窒素の拡散プロファイルと同様に傾斜的である。一方、高Cr合金では固溶Cr濃度が高いため、窒化先端ではCrがすぐに浸透した窒素と反応し、クロム窒化物を析出し、窒化層全体にほぼ一定の硬さ上昇が得られる。これらの窒化特性は上記の①、②を仮定しているにもかかわらず、ほぼ実験結果を説明できる。しかしこのような仮定を取り除き、窒化中に窒素だけでなく固溶Crも拡散することを考慮すると、窒化層特性の設計に必要なパラメーターが増えるので、窒化組織、硬さプロファイルなどの窒化特性をより詳細に制御することが予測される。Crを拡散させるための重要な因子の一つは窒化温度である。そこで、本研究ではこのような仮定を立証するために窒化温度を通常の工業的窒化温度範囲(773–843 K)¹⁵⁾より高い温度でプラズマ窒化を行った。

3.2 窒化温度 $T > 823\text{K}$ におけるプラズマ窒化

窒化層の組織変化に及ぼす窒化温度の影響を検討するためにプラズマ窒化を873 Kで行った。873 Kで176.4 ksプラズマ窒化した試料の組織をFig.5に示す。Fe-13Cr合金の内部窒化層は、明るい部分と暗い部分とが10–15 μm の幅で交互になった縞状の組織が試料表面から280–300 μm まで成長し、かつそれぞれのストライプの幅が試料表面に平行であることが特徴である。これは窒化中の拡散によって生じた組織であって、局部的変形によって生じた組織ではないことを意味している。この縞状組織の明暗はそれぞれのストライプの耐食性が異なることを示している。反応性拡散の理論的考察から窒化層先端や内部酸化層先端において溶質濃度の逆拡散は知られるところであるので、クロム濃度がそれぞれのストライプで異なっていると推察される。

Fe-13Cr合金を873 Kで176.4 ksプラズマ窒化後の試料断面の硬さ分布(○)をFig.6に示す。図中には773 Kにおいて57.6 ksプラズマ窒化したFe-13Cr合金の断面における硬さ分布(△)も参考に示している。従来報告されているように窒化層の成

長過程が主に窒素の拡散支配とすれば⁶⁾、硬さ分布はFig.6中に△で示したようになる。即ち、既述(Fig.4参照)のように、窒化層中の硬さはほぼ一定である。これに対して、873 Kにおいて窒化すると図中に○で示すように表面硬さはHv1200からHv600に低下しているが、硬さの上昇と低下を繰返しながら断面における深さは窒化層先端に向かってHv1000以上まで上昇している。このような硬さ分布は従来の硬さ分布(△)とは異なり、硬さの昇降を繰返しながら表面から窒化層先端まで上昇する硬さプロファイルを示し、窒化層全体として逆の傾斜を示している。この硬さの上昇と低下の繰返しの幅はおよそ15–20 μm であり、Fig.5に示した窒化層組織のストライプの幅にほぼ一致している。

さらに、窒化層でのCr濃度分布をCr濃度の変化に注目して

Fig.5 Microstructure of Fe-13Cr after plasma nitrided at 873 K for 176.4 ks.

Fig.6 Hardness profile on the cross section of Fe-13Cr alloys after plasma nitrided at 773 K for 57.6 ks and 873 K for 176.4 ks.

定性的に Fig.7 に示す。図からわかるように表面では Cr 濃度が一番高く、そして内部に向けて Cr 濃度が上昇と減少を繰り返している。この窒化層内部の Cr 濃度の低い部分と、Cr 濃度の高い部分の幅はほぼ Fig.5 に示した組織のストライプ幅と一致している。

このように 823 K 以下での窒化層組織と 873 K でのそれとは大きな差異がある。このことは窒化機構の違いに基づくものと推測され、単に窒素が内部へ一方向的濃度勾配を形成するような拡散ではなく、溶質元素である Cr が内部から窒化層先端へ逆拡散することによって発現する組織と考えられる。即ち、873 K 以下の温度域ではこのような Cr の逆拡散は顕著には現れず、873 K 以上の温度域において顕著に発現したために Fig.5 に示したような組織になったものと考えられる。

各窒化温度における窒化層成長の速度定数と温度の関係は Fig.8 に示す。図から 873 K における窒化層の成長の速度定数は測定値と 823 K 以下の温度域での測定値から 873 K に外挿した値とは約 10 倍の違いがあることが判る。この違いは窒化層の成長機構を以下のように考えることによって定性的に説明される。

Table 1 に示すように α -Fe 中の Cr の拡散速度は 873 K と 823 K とでは約 7.5 倍速くなっているのに対して、N は約 1.8 倍速く

なっている。即ち、窒化層先端へ内部から逆拡散する Cr 量が多くなっていることを示唆している。しかし、ある一定の距離を拡散する Cr の速度よりも N の拡散速度が速いので、内部窒化層中よりも固溶クロム濃度の高い領域へ N が拡散することになる。このために固溶クロム濃度の高い領域を残しながら N が内部へ拡散する。固溶クロム濃度の高い領域は良好な耐食性を示すために Fig.5 に示したように明るい領域を生成している。一方、N が内部への拡散する主たる経路は母相の α -Fe(Cr) と考えられるので、その経路の有効断面積は CrN が析出することにより小さくなると考えられ、このために窒化層の成長速度を減速させる。また、Fig.6 に示した硬さ分布についても上記のような成長機構を考えると析出クロム窒化物の分布に同期しているものと推測され、同様に定性的に説明される。更に、表面から内部になるほど固溶 Cr の濃度が大きくなるので浸透した N との反応が進行して内部ほど析出 CrN 量が多くなるものと推測される。このことが試料表面から内部に向かって硬さの逆傾斜を発現させた原因であろうと推測される。

Fig.9 は上記の窒化試料における耐スカップ試験結果を示す。図中の耐スカップ値 700 N はピストンリングに求められる目標値である¹⁷⁾。図からわかるように縞状組織の試料(プラズマ窒化した Fe-13Cr)が炭素を含まないにもかかわらず、よい

Fig.7 Concentration of Cr on the cross section of Fe-13Cr after plasma nitrided at 873 K for 176.4 ks.

Fig.8 Temperature dependence of nitriding front rate constant of Fe-13Cr alloy.

Table 1 Diffusion coefficient of N and Cr in α -Fe as calculated at several temperatures¹⁶⁾.

Diffusion Coefficient	Temperature		
	773 K	823 K	873 K
D_N , cm^2/s	0.33×10^{-7}	0.687×10^{-7}	1.305×10^{-7}
D_{Cr} , cm^2/s	0.136×10^{-15}	1.323×10^{-15}	9.92×10^{-15}

Fig.9 Scuffing resistance of several plasma nitrided specimens.

耐スカッフ性を示した。従って、このような窒化組織を制御することによって、より優れた摩耗特性を期待できる。更により精密な制御を行うこと、具体的には例えば、上記の組織のストライプ幅の制御、硬さプロファイルの制御などにより、興味深い窒化層特性を設計できることも考えられる。これらの制御を行うには窒化温度の他にガス組成、冷却速度などが重要なパラメーターであると考えられる。現在これらについては詳細な研究を進めている。

4 ま と め

窒素と溶質原子であるCrの拡散を制御して新しい窒化層組織を創製するために、Fe-13Cr合金を773-873Kの温度域でプラズマ窒化して窒化層の材料組織学的評価を行った。その結果、主として以下の結論を得た。

- (1) 873 Kにおいてプラズマ窒化すると従来報告されていない縞状組織を得た。
- (2) この縞状組織はおおよそ15-20 μm の間隔であり、硬さ分布もこの縞状組織に対応した振動を示した。
- (3) この縞状組織を示した試料の窒化層断面における硬さ分布は試料表面においてHv700程度を示したが、内部に向かって硬化と軟化を示しながら全体として効果を示し、窒化層先端でHv1100を示した。即ち、硬さ分布の逆傾斜化を示した。
- (4) このような組織や硬さ分布についての報告はこれまでないが、試料表面から内部への窒素の一方方向の侵入拡散だけで

なく、溶質元素のCrの内部から窒化層先端への逆拡散を生じさせたことによって発現した。

- (5) このような溶質元素も拡散させることによって窒化層の組織制御を可能にする新しい組織制御法として提案した。

文 献

- 1) B.Edenhofer and T.J.Bewley: "Low-temperature ion nitriding...", Publ. Met. Soc., 181(1976)7-13.
- 2) K.-T.Rie and E.Broszeit: "Plasma diffusion treatment and...", Surface and Coatings Technology, 76-77(1995)425-436.
- 3) K.-T.Rie: "Recent advances in plasma diffusion process", Surface and Coatings Technology, 112(1999)56-62.
- 4) J.M.Priest, M.J.Baldwin, et.al: "Low pressure r.f. nitriding of austenitic...", Thin Solids Films, 345(1999)113-118.
- 5) C.Alves Jr., J.De Anchieta Rodrigues and A.E.Martinelli: "Growth of nitrided layers on Fe-Cr alloys", Material Science and Engineering, A279(2000)10-15.
- 6) H.Kuwahara, H.Matsuoka, et.al: "Plasma Nitriding of Fe-18Cr-9Ni in...", Oxidation of Metals, 36 No.1/2(1991)143-156.
- 7) M.Berg, C.V.Budtz-Jørgensen, et.al: "On plasma nitriding of steels", Surface and Coatings Technology, 124(2000)25-31.
- 8) M.Uma Devi and O.N.Mohanty: "Plasma-nitriding of tool steels for combined...", Surface and Coatings Technology, 107(1998) 55-64.

- 9) W.Kovacs and W.Russel: "An introduction to ion nitriding...", Proc. Int. Conf. Ion Nitriding, Cleveland, OH, 15-17 September 1986, ASM International, (1986)9-17.
- 10) M.Berger, U.Wiklund, et.al: "The multilayer effect in abrasion ...", Surface and Coatings Technology, 116-119(1999)1138-1144.
- 11) 高田潤, 松本宏之, 桑原秀行: "鉄合金のプラズマ処理...", 粉体および粉末冶金, 39(1992)121-124.
- 12) 桑原秀行, 高田潤: "鉄合金のプラズマ窒化", 粉体および粉末冶金, 41(1994)1341-1351.
- 13) H.A.Bruck: "A one-dimensional model for designing functionally graded materials...", Intl. J. of Solids and Structures, 37(2000)6383-6395.
- 14) Y.Sun and T.Bell: "Mathematical modelling of plasma nitriding", Proceedings 9th International Congress on Heat Treatment and Surface Engineering (IFHT), Nice, France, Sept. 1994, Ed. F.Moreaux, (1994)385-394.
- 15) 山中久彦: イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1976)10.
- 16) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善株式会社, (1974).
- 17) P.N.Bindumadhavan, S.Makesh, et.al: "Aluminizing and subsequent nitriding of", Surface and Coating Technology, 127 (2000)252-259.