

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	オーステナイト系ステンレス鋼の表面窒化層の成長促進並びに臨界減速挙動に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	源馬國恭
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3482号, 授与年月日:2000年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:永田 和宏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3482号, Conferred date:2000/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

オーステナイト系ステンレス鋼の表面窒化層の成長促進
並びに臨界減速挙動に関する研究

源 馬 國 恭

オーステナイト系ステンレス鋼の表面窒化層の成長促進並びに 臨界減速挙動に関する研究

目 次

	頁
第1章 オーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動	1
1. 1 鉄鋼の窒化处理史略	1
1.1.1 窒化鋼の開発	1
1.1.2 窒化法の改良	2
1. 2 鉄-窒素系状態図	4
1. 3 ステンレス鋼の窒化に関する従来の研究	6
1.3.1 オーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度の促進 および急減に対する諸説	7
1. 4 本研究の目的と概要	14
第2章 窒化挙動の検討と窒化促進モデル	18
2. 1 Cr 窒化物の温度-自由エネルギー状態図と窒化過程	18
2. 2 供試材および実験方法	21
2.2.1 供試材	21
2.2.2 実験方法および操作	22
2. 3 実験結果 I	22
2.3.1 窒化による質量増加量変化	24
2.3.2 窒化層の成長とその促進現象	30
2.3.3 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移と合金組成	31
2.3.4 SUS 304 鋼の窒化層の EPMA 分析	32
2.3.5 窒化層成長速度に対する温度の影響	39
2.3.5.1 窒化速度の見掛け活性化エネルギー	39
2.3.5.2 Arrhenius・plotの湾曲	39
2.3.6 光学顕微鏡組織	40
2.3.7 窒化層表面の X 線回折	51
2. 4 実験結果 II γ_{SN} 相の特徴と性質	53
2.4.1 γ_{SN} 相の窒素濃度	57
2.4.1.1 化学分析	57
2.4.1.2. EPMA による定量分析	59
2.4.1.3 X 線回折	59
2.4.1.4 窒化層の表面硬さ	66

2.4.1.5 γ_{SN} 相の化学的特徴	66
2.5 考察	70
2.5.1 γ_{SN} 相と窒化促進	70
2.5.2 $T_{MAX-MIM}$ 遷移と窒化促進	71
2.6 結論および窒化層成長促進に対する窒素過飽和固溶体説の提起	74
第3章 窒化促進モデルの検証 I	80
- γ_{SN} 相の分解反応 -	
3.1 緒言	80
3.2 実験方法および供試材	80
3.2.1 供試材および試験片	80
3.2.2 窒化方法および条件	81
3.2.3 熱質量分析	81
3.2.4 発生ガスの分析	81
3.2.5 熱質量分析後のX線回折	83
3.3 実験結果	83
3.3.1 熱質量変化	83
3.3.2 加熱発生ガス	83
3.3.3 X線回折	84
3.4 考察	84
3.4.1 γ_{SN} 相の熱的安定性と分解反応	94
3.4.2 N^* の迅速拡散の可能性	95
3.4.2.1 反応熱のよる系の温度上昇分の概算	99
3.5 まとめ	103
第4章 窒化促進モデルの検証 II*	105
- γ_{SN} 相の窒化促進効果 -	
4.1 緒言	105
4.2 18Cr-8Niステンレスめっきしたアンバーの窒化過程	105
4.3 実験 I Fe-Cr-Ni系合金めっき	106
4.3.1 18Cr-8Niステンレス鋼組成めっき法	106
4.3.2 めっき試験片およびめっき処理	108
4.3.3 めっき層の表面状態と化学組成分析	108
4.3.4 実験結果 I	110
4.3.4.1 化学組成と表面状態	110
4.3.4.2 めっき層断面のEPMA分析	110
4.3.5 まとめ	112

4. 4	実験 II Fe-Cr-Ni合金めっきアンバーの窒化	115
4.4.1	供試材およびめっき試片	115
4.4.2	めっき層の組成と成長	116
4.4.3	窒化試験片および窒化处理	116
4.4.4	実験結果 II	118
4.4.4.1	光学顕微鏡組織および窒化層の厚さ	118
4.4.4.2	X線回折	119
4. 5	考察	131
4.5.1	窒化促進機構 - Cr・N _x クラスター形成について -	131
4.5.1.1	臨界クラスター形成と崩壊	133
4.5.1.2	Cr・N _x クラスター形成と再固溶	138
4.5.2	Fe-18Cr-9Niめっきアンバー内の窒素拡散	143
4. 6	結論	148
第5章	窒化促進に及ぼすCr濃度の影響 - γ_{SN} 相の分解に及ぼすCrの効果 -	151
5. 1	緒言	151
5. 2	実験方法	151
5.2.1	供試鋼の調製と供試材	151
5.2.2	窒化处理	154
5. 3	実験結果	154
5.3.1	光学顕微鏡組織	154
5.3.2	窒化層成長とCr濃度	156
5.3.3	窒化層内の窒素濃度	156
5.3.4	X線分析	162
5. 4	考察	167
5. 5	結論	169
第6章	窒化層の再窒化 - γ_{SN} 相の再生 -	171
6. 1	緒言	171
6. 2	実験方法	172
6.2.1	供試材と試験片	172
6.2.2	窒化处理	172
6. 3	実験結果	172
6.3.1	第1段窒化	172
6.3.2	再窒化層の成長と光学顕微鏡組織	173

6.3.2.1 高温再窒化	173
6.3.2.2 低温再窒化	173
6.3.3 E P M A 分析	174
6.3.4 X線回折	175
6. 4 考察	190
6.4.1 高温再窒化およびアルゴン加熱試験片の再窒化	190
6.4.2 低温再窒化	190
6. 5 まとめ	192
 第7章 窒化反応の臨界減速	195
7. 1 緒言	195
7.1.1 低温窒化層形成の描像とその問題点	195
7.1.2 高C rおよび高Vオーステナイト鋼の窒化に対する類似点	196
7. 2 実験方法	199
7.2.1. 供試材および窒化处理	199
7. 3 実験結果	200
7.3.1 $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下におけるS U S 3 0 4鋼の窒化	200
7.3.2 $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下におけるS U S 3 1 0鋼の窒化	200
7. 4 考察	204
7.4.1 Arrhenius・plotの湾曲	205
7.4.1.1 γ_{SN} 相の高窒素濃度固溶性	205
7.4.1.2 γ_{SN} 相内のC r窒化物析出の駆動力	207
7.4.2 オーステナイト系ステンレス鋼種の $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下における 窒化挙動についての小括	218
7. 5 F e - 1 1 . 5 V - 4 0 N i 系オーステナイト合金の窒化	219
7.5.1 実験方法	220
7.5.1.1 合金の溶製と窒化处理	220
7.5.2 実験結果および考察	220
7.5.2.1 光学顕微鏡組織	220
7.5.2.2 窒化層厚さと温度の関係	223
7.5.2.3 X線回折	226
7.5.3 F e - 1 1 . 5 V - 4 0 N i 系合金の窒化挙動の小括	232
7. 6 まとめ	233
 第8章 総括	236

謝辞

補遺 I Fe-Cr-M (M = Ni, Mn, Pt)系オーステナイト合金の窒化層成長挙動	242
補 I. 1 緒言	242
補 I. 2 実験方法	243
補 I. 2.1 供試材と合金の調製	243
補 I. 2.2 窒化処理	243
補 I. 3 実験結果	243
補 I. 3.1 各窒化層の光学顕微鏡組織	243
補 I. 3.2 窒化層成長の温度依存性	249
補 I. 3.3 窒化層表面の X 線回折	249
補 I. 4 考察	257
補 I. 4.1 鋼の組成と窒化挙動	257
補 I. 5 結論	260
補遺 II SUS304 鋼の窒化層形成厚さに及ぼすアンモニア分圧の影響	262
補 II. 1 緒言	262
補 II. 1.1 アンモニア合成および分解反応の速度論	263
補 II. 1.1.1 吸着の経験式	263
補 II. 2 実験方法と結果および考察	265
補 II. 2.1 実験方法	265
補 II. 2.2 実験結果および考察	267
補 II. 2.2.1 NH ₃ -H ₂ 系雰囲気による窒化	267
補 II. 2.2.2 放物線速度定数とアンモニア分圧との関係	270
補 II. 2.2.3 アンモニアの窒化能について	274
補 II. 2.2.4 NH ₃ -Ar 系雰囲気による窒化	275
補 II. 2.2.5 窒化層の光学顕微鏡組織	276

以上

第1章 オーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動

1・1 鉄鋼の窒化処理史略

1923年、Fryにより、アンモニアガス窒化法があたらしい鋼の表面硬化法として確立された[1]。これ以前にも、アンモニア中で鉄を赤熱すれば硬くなり脆くなることは知られていたが、Fryは、鉄の窒化過程、光学顕微鏡組織、鉄-窒素系状態図などの系統的な基礎的研究の上に、炭素鋼と合金鋼の表面硬化法を説いた。この仕事は、アンモニアガス窒化法の工業的な実施を促し、新しい窒化鋼の開発にも指導的な役割を果たした。このガス窒化法は、その基本原理を変えぬまま現在も盛んに行われている。このことからアンモニアガス窒化法は、古典的窒化法とも呼ばれている。窒化処理の最大の利点は、処理温度(773~793 K)が鋼の窒素A₁変態点(約996 K)より格段に低いことである。このことは、窒化部品が変態によるひずみを受ず、寸法のくずれが非常に小さいという利点を持っている。一方、処理温度が低いので、十分に厚い窒化層を得るためには、非常な長時間(50~100時間)を要する点が最大の欠点である。このようなことから、これらの利点を損なうことなく、欠点を改良しようとする企てが、基礎および実用の両面から非常に多く試みられてきた。それらは、窒化鋼の開発と窒化法の改良に大別できる。優れた窒化鋼の狙いは、耐摩耗、耐疲労などの機械的性質の向上が主であったが、中には窒化時間の短縮をめざした迅速窒化鋼も研究された[2]。窒化法の改良は、古典的方法の処理時間短縮の狙いのほかに、多様な表面機能の要求に応ずる窒化をベースとした新表面改質技術の開発であった。ガス軟窒化法[3-6]、浸硫窒化法[7-8]、酸窒化法[9-10]およびアンモニア酸化窒素法(N₂O窒化法と呼称)[11]などがこれらの例である。最近では、古典的方法とはまったく原理を異にした最新の真空技術を駆使したプラズマ窒化法(イオン窒化法)[12,13]のような新しい方法が実用化されている。この方法の原理は、鉄鋼の表面硬化への応用のみならず、窒化物、炭化物などのセラミックあるいはダイヤモンドのコーティングなど、先端的な技術分野においても応用され、一部すでに実用化されている。その他、シアンおよびシアン酸系の熔融塩浴に鋼材を浸漬して処理する液体窒化法(軟窒化法)[14]も旧くから賞用されなお現在も広く工業的に優れた方法として用いられている。

1. 1. 1 窒化鋼の開発

優れた窒化鋼を得る企ては、Fryの最初の仕事においてすでに手がけられており、アルミニウム、クロム、チタンおよびバナジウムなどの添加が窒化層硬さを高める効果があると報告されている[1]。これ以後、Jones & Morgan [15,16]、錦織[17]、Yajima & Furusawa [18]など多くの研究者により、表面硬化処理法としての窒化に対する添加元素の影響がさらに詳しく調べられた。窒化処理は温度773 K付近で長時間の加熱されて行われるのが普通であるが、この温度は鋼の青熱脆性範囲にあるので、すぐれた窒化鋼の条件は、硬い窒化層を形成すると同時に芯部の靱性を損なわないことである。芯部の靱性保持には焼戻し脆性に抵抗するモリブデンの添加が効果的であることが認められた。この

様に、窒化鋼の機械的性質の向上を目的とした研究の他に、迅速窒化鋼の開発も試みられた。しかし、この試みは含チタン窒化鋼の比較的高い温度の2段窒化（1次873～923 K，2次973～1023 K）においてのみ成功を見ただけである[2]。

長年にわたる試行錯誤と系統的な研究を経て、現在、日本、欧米各国の工業規格に採用されている代表的な窒化鋼の種類とその組成を表1. 1にまとめて示した。これらは、大別して1%Al-Cr-Mo鋼，3%Cr-Mo鋼および3%Cr-Mo-V鋼の3系統に分類される。なお、このほかに、非常に大きな面圧をうける部品や高い芯部強度を要求される部品には、析出硬化型の窒化鋼（Nittrally N）が用いられている。これらの汎用鋼の他、特許として申請された特殊な窒化用鋼種は膨大な数に上がっている。また窒化専用鋼の他に窒化応用鋼として利用される鋼種もあり、日本においては窒化専用鋼であるSACM645の他に、構造用鋼のSCM系およびSNCM系、耐熱鋼のSUH系、ダイス鋼のSKD系などの各鋼種がこれに利用されている。ステンレス鋼のSUS430および304系は高硬度の窒化層を形成するが、材質やその履歴などにより原因不明の窒化層の剥離や崩壊を起こすことがあるので、窒化応用鋼からは除外されている。

以上のように、各国においてすでに多くの窒化専用鋼が規格されかつ応用鋼種も豊富にあるにもかかわらず、現在でも、本邦の各特殊鋼メーカーにより新たな窒化鋼の開発や、すぐれた耐疲労と耐摩耗に優れた軟窒化処理のための専用鋼の開発が競って行われてもいるのである[19]。

1. 1. 2 窒化法の改良

アンモニア窒化法は非常に長時間を要するので、種々の手段による窒化時間の短縮が企てられてきた。例えば、2段窒化法[20, 21]、高圧窒化法[22]、超音波窒化法[23]、高周波加熱窒化法[24]および磁場窒化法[25]などがあるが、実用に供されて効果を上げたのは2段窒化法のみである。この方法は、窒化層最表面に形成される ϵ 相（Fe₂₋₃N）の厚さを減ずるために考えられたものであったが、普通窒化法と同程度の厚さと硬さを持つ窒化層を得るに要する時間を短縮できる効果をもたらした[26]。一方、この古典的なアンモニア窒化法と原理を全く異にするイオン窒化法がある。この方法は低圧窒素内のグロー放電を利用するもので、1932年、ドイツのBerghausによって発明され、1967年、Klöckner Ionon社においてはじめて企業化された技術である。別名プラズマ法とも呼ばれ、近年技術的に目覚ましい発展を遂げ広い分野で応用されている。プラズマ法とアンモニア法は、現在操業されている代表的な窒化法であり、それぞれ長短の特徴を相補う形で利用されている。現在、あらゆる機械部品、電機部品および生活部品などは、その性能、機能の向上のほかに高い付加価値も求められている。いわゆる耐摩耗、耐焼き付き、耐かじり、耐疲労などの機械的な性質の向上のみならず耐腐食性や宝飾的色調、光沢の発現などの多様な要求が表面改質技術に幅ひろく求められようになってきている。窒化法も例外ではなく、窒化をベースとした類型の表面改質法が数多く研究開発され知られている。その一部はすでに実用に供されている。表1. 2は、代表的な窒化法とその類型法を分類して示したものである。

表1. 1 各国の代表的な窒化鋼の規格

国 名	記号	化学組成 (質量パーセント)								
		C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	V
日 本 (JIS)	SACM 645	0.40~ 0.50	0.15~ 0.50	≤ 0.60	≤ 0.030	≤ 0.030	0.70~ 1.20	1.30~ 1.70	0.15~ 0.30	—
ドイツ (DIN)	41CrAlMo7	0.38~ 0.45	0.20~ 0.50	0.50~ 0.80	≤ 0.030	≤ 0.035	0.80~ 1.20	1.50~ 1.80	0.25~ 0.40	—
	34CrAlS5	0.30~ 0.37	0.15~ 0.40	0.60~ 0.90	≤ 0.100	0.07~ 0.11	0.80~ 1.20	1.30~ 1.50	—	—
	31CrMo12	0.28~ 0.35	0.15~ 0.40	0.40~ 0.70	≤ 0.030	≤ 0.035	—	2.80~ 3.30	0.30~ 0.50	—
	39CrMoV139	0.35~ 0.42	0.15~ 0.40	0.40~ 0.70	≤ 0.030	≤ 0.035	—	3.00~ 3.50	0.80~ 1.10	0.15~ 0.25
アメリカ (ASTM)	A	0.38~ 0.43	0.20~ 0.40	0.50~ 0.70	≤ 0.035	≤ 0.040	0.95~ 1.30	1.40~ 1.80	0.30~ 0.40	—
	D	0.33~ 0.38	0.20~ 0.40	0.50~ 0.70	≤ 0.035	≤ 0.040	0.95~ 1.30	1.00~ 1.35	0.15~ 0.25	—
イギリス (BS)	905M31 (En41A)	0.27~ 0.35	0.10~ 0.45	0.40~ 0.65	≤ 0.025	≤ 0.025	0.90~ 1.30	1.40~ 1.80	0.15~ 0.25	—
	905M39 (En41B)	0.35~ 0.45	0.10~ 0.45	0.40~ 0.65	≤ 0.025	≤ 0.025	0.90~ 1.30	1.40~ 1.80	0.15~ 0.25	—
	722M24 (En40H)	0.20~ 0.28	0.10~ 0.35	0.45~ 0.70	≤ 0.025	≤ 0.025	—	3.00~ 3.50	0.45~ 0.60	—
	897M39 (En40C)	0.35~ 0.45	0.10~ 0.35	0.45~ 0.70	≤ 0.025	≤ 0.025	—	3.00~ 3.50	0.80~ 1.10	0.15~ 0.25
フランス (NF)	40CAD6, 12	0.38~ 0.45	0.20~ 0.40	0.50~ 0.80	—	—	1.00~ 1.30	1.50~ 1.80	0.25~ 0.40	—
	30DC12	0.28~ 0.35	0.10~ 0.35	0.45~ 0.70	≤ 0.025	≤ 0.025	—	2.80~ 3.30	0.30~ 0.50	—
	32CDV	0.30~ 0.38	0.10~ 0.35	0.45~ 0.70	≤ 0.025	≤ 0.025	—	3.00~ 3.50	0.80~ 1.10	0.15~ 0.25

これらのなかで、現在工業的に行われている方法は、気相法ではアンモニア法、ガス軟窒化法、ガス浸硫窒化法、酸窒化法およびプラズマ法である。窒化処理は、優秀な表面改質技術として古典的に賞用されてきた技術であるが、最近では、プラズマ技術における多様な技術の進歩により、鉄鋼材料のみならず、チタン合金やアルミニウム合金などにもその応用が試みられる時代となってきた。プラズマ法は、現在の重要な先端技術ではあるが、本論文はアンモニアベース法によるステンレス鋼の窒化反応を研究した結果の論述を旨としているので、この方法については他の研究者の研究結果の引用などの他、以後触れることはない。また、液相法についても同様である。

表 1. 2 窒化法の種類とその類型法の分類

気相法	アンモニアベース法
	アンモニアガス窒化法 [1] ガス軟窒化法 [3-6] ガス浸硫窒化法 [7, 8] 酸窒化法 [9] $\text{NH}_3 - \text{N}_2\text{O}$ 法 [10] $\text{NH}_3 - \text{NO}$ 法 [11]
	プラズマ法 (低圧法)
	イオン窒化法 [12, 13] PVD 法 CVD 法
液相法	青化アルカリ塗布法 塩浴窒化法 [26-29] タフトライド法 [14] 塩浴浸硫窒化法 [30, 31]
固相法	石灰窒素法 [32]

1. 2 鉄-窒素系状態図

Fryによる窒化法の確立以来、その工業技術上の重要性から、正確な鉄-窒素系状態図の確立が要請された。現在、図 1. 1 に示した状態図が、多くの研究者の成果を総合したものとして、信頼され用いられている[33-37]。この状態図は、アンモニアガスと純鉄との反応において成立つ状態図である。図 1. 2 は、Lehrer によって提出されたアンモニア-水素混合ガスと平衡する鉄窒化物との窒素固溶体の状態図である[38]。さらに、鋼の浸炭窒化処理の有用性が認め始められ、詳細な鉄-窒素-炭素系三元状態図がNeumannとLangensheidにより研究され報告された[39]。この状態図は鋼の浸炭窒化処理にとって重要かつ不可欠のものであるが、本論文中に引用して掲載することは割愛する。

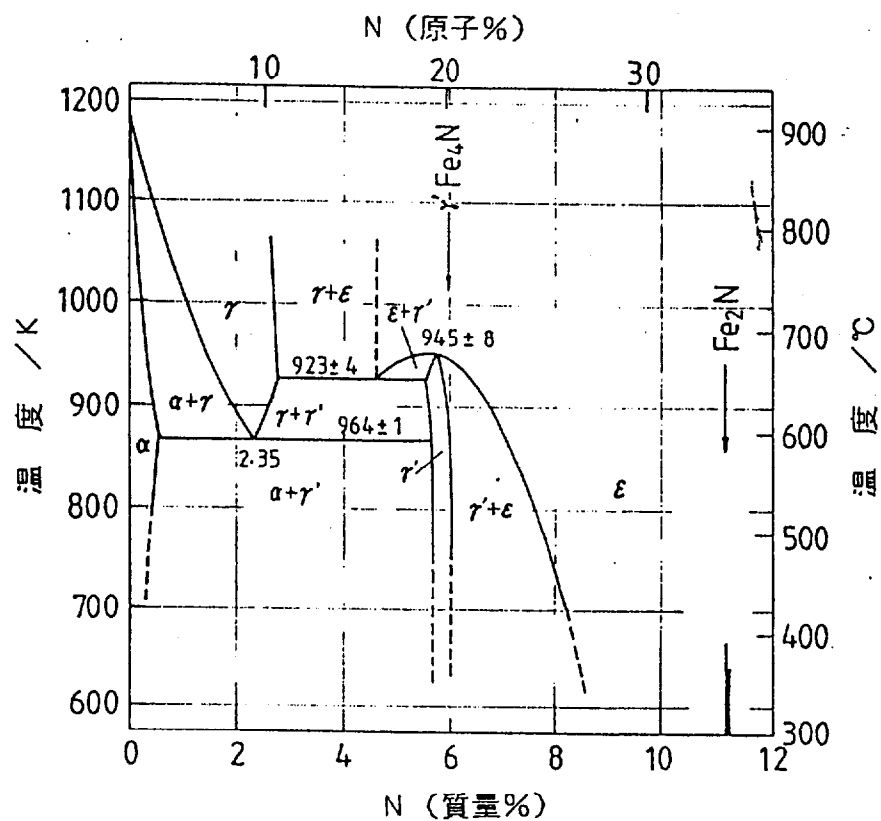


図 1. 1 鉄-窒素系状態図

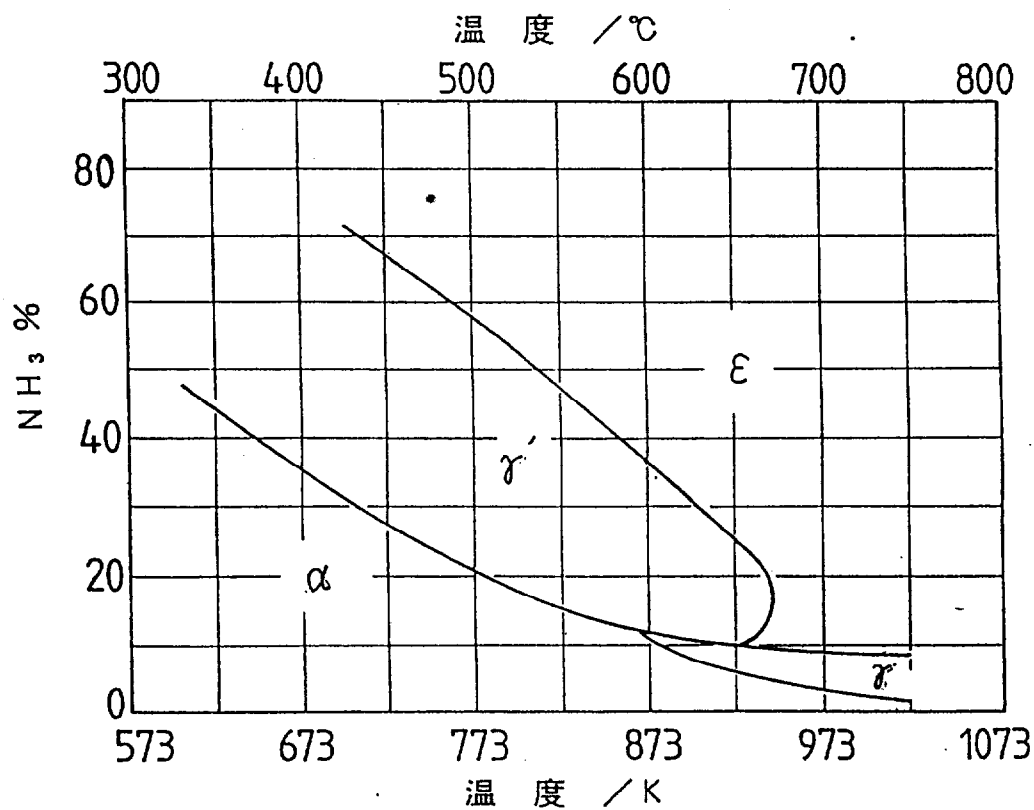


図 1. 2 鉄-アンモニア-水素系平衡図

このように、鋼の窒化および浸炭窒化その他の熱処理が工業的に非常に重要な技術であると認識されると同時に、状態図の作製はもとより、窒化反応の速度論 [40, 41] および窒化物の析出機構 [42-46] などの基礎的な分野の研究にも非常に多くの研究者の精力が注がれた。さらに遡って、Fryにより窒化法が啓蒙された当時、すでに成熟的な技術に達していた浸炭硬化法とは原理的に異なり、かつより高い表面硬さが得られるこの窒化法は、多くの技術者をしてあらゆる種類の鋼材を実用に供すべく、あるいは利用しうる性能の具現を期待され窒化に供せしめた。本研究の主題であるステンレス鋼の窒化もこの一つの例である。次節において、ステンレス鋼の窒化に関する研究史の概略を記す。

1. 3 ステンレス鋼の窒化に関する従来研究

耐食、耐酸合金としてのステンレス鋼は、アンモニアに対しても比較的耐窒化性を有しているため、古くからアンモニア合成プラントの重要部分に組み込まれて使われていた。しかし、コンバーター、触媒ベットおよびパイプラインなどの窒化損傷、水素脆性および応力腐食割れなどの多くの問題が絶えなかった [47, 48]。このような劣化損傷の側面からの各種ステンレス鋼の窒化挙動が、Moran *et al.* [49] およびMarsch *et al.* [50] によって詳しく調べられた。その後、耐応力腐食割れ性の高いモリブデン添加の Type 316系ステンレス鋼の発明ならびに保守管理技術の向上により、アンモニア合成プラントにおける重大事故は激減したが、ステンレス鋼に対するアンモニアの窒化反応とその機構の問題は根本的に明らかになったわけではない。高クロム鋼およびステンレス鋼の表面は緻密なクロム酸化物あるいはその水和、水酸化物を主体とする不動態皮膜によって覆われているので [51-53]、アンモニアの解離による原子状窒素の侵入は妨げられる。このため表面改質を目的とする場合、特別の前処理を施さない限りこれらの鋼の窒化はほとんど工業的に不可能である。1937年、イギリスのJonesは、銅メッキあるいはリン酸処理などの前処理により不動態皮膜の影響を除き、17Cr鋼をはじめ18Cr-8Niステンレス鋼など多くの高合金鋼の窒化に初めて成功した [54]。その後、塩酸処理、ハロゲン化合物処理、グリッドブラストなどの前処理法が開発された。また、New Malcomizing法 [55] のように酸化膜還元処理と窒化処理との2段に別ける方法もある。このようなさまざまな前処理法が考えられた一方において、浸炭窒化ガス ($\text{CO} + \text{NH}_3$ 混合ガス) が [56]、また酸窒化ガス ($\text{NH}_3 + 3 \sim 5\% \text{O}_2$ 混合ガス) がステンレス鋼を前処理なしで窒化する作用を持っていることが報告された [9]。特に、酸窒化ガスの場合、酸化皮膜を還元するために、アンモニア中に敢えて酸素を加えると言う、一般的な化学常識に反するパラドックスのため、この原因に対する納得のいく説明は、NO窒化法が報告されるまで全くなされて来なかった [11]。

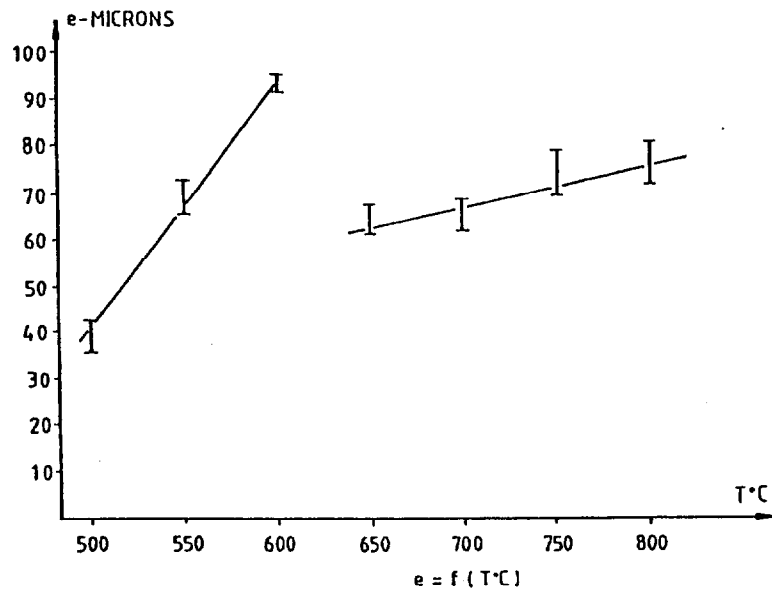
一方、イオン窒化法はスパッタリング作用により表面の酸化皮膜が除去できるので上記のような前処理を必要としない。この技術の向上は、従来の窒化鋼のみならず、必然的にガス窒化困難な鋼種の処理に適用され多くの成果を得た。その中において、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化における一見異常な現象が発見され報告されたのである。その第1は、温度約873Kにおける窒化層成長速度（以後窒化速度と略記）の急激な低下で

あり、第2は、この温度以下における窒化速度の著しい促進（以後、窒化促進と略記）であった。これらの窒化挙動は、1972年フランスにおいて、Lebren, Michel および Gantoisが18Cr-10Niステンレス鋼をイオン窒化して初めて認めて報告した[57]。図1. 3がその結果である。この原因を、Fe-Ni系状態図に基づく窒化層内の $\gamma-\alpha$ 変態によるフェライト相の生成であると主張した（この説を $\gamma-\alpha$ 変態説と呼ぶ）。同年、Lerner は、AISI 304ステンレス鋼のイオン窒化とガス窒化において、約873Kにおける窒化速度の低下が認められるデータを公表したが、その原因については言及しなかった。図1. 4がその結果である[58]。この窒化速度の急減は、Edenhoferが後に、X12CrNi188鋼をイオン窒化し、この $\gamma-\alpha$ 変態説を支持した[60]。図1. 5がその結果である。日本においては、清岡と本間が、SUS 304鋼の窒化速度の温度依存性が温度約900~950Kにおいて停滞することを報告した[58]。図1. 6は清岡と本間の結果を、温度を横軸に取り直して表した図である。この停滞の原因を窒化層先端における高Ni合金相の形成にあるとした（この説をNi富化説と呼ぶ）。また、河上 *et al*は、SUS 309および316鋼をアンモニアを吹き込んだKCl-NaCl-ZnCl₂系溶融塩浴中にて処理し、図1. 7に示したような873Kにおける窒化速度の低下現象を認め口頭にて報告した[61]。この様に、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化における異常な現象は、1970年代の前半に欧米日にまたがって集中して報告された。一方、窒化促進現象に対しては、1985年Billon とHendry が、 $\gamma-\alpha$ 変態説に異を唱えるまで注目すべき報告は見当たらない。ふたりは、イオン窒化されたAISI 316ステンレス鋼の窒化層の光学顕微鏡組織観察から窒化層表面下に多くの微小なクラックの存在を認め、窒化層の成長促進はこのクラック形成による見掛け上の結果であると主張した[62]（この説をマイクロクラック説と呼ぶ）。以上のように、Lebrun 以来オーステナイト系ステンレス鋼の外見上異常な窒化挙動の原因に対して3通りの説が提出された。しかし、いずれの説も個別の原因をそれぞれ挙げてはいるが相互に何の関連性も無く、根本的な解決は現在に到るまでなされてはいない。これに対して著者はCr窒化物（Cr₂NとCrN）の生成自由エネルギーが温度約703Kにおいて交わる事実に着目し、これが窒化挙動に関係しているであろうと推定した。本研究はこの見地からこれらの現象を見直し、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化機構を明らかにする目的で行われた。その結果、窒化促進を説明する新たな機構モデルが着想され、それを検証するための実験を積み重ねそれらをまとめたものである。本論文の第2章以下それらを順次論述するが、まず次節において、従来の諸説と著者が呈した仮説モデルの概略を比較のために記述する。

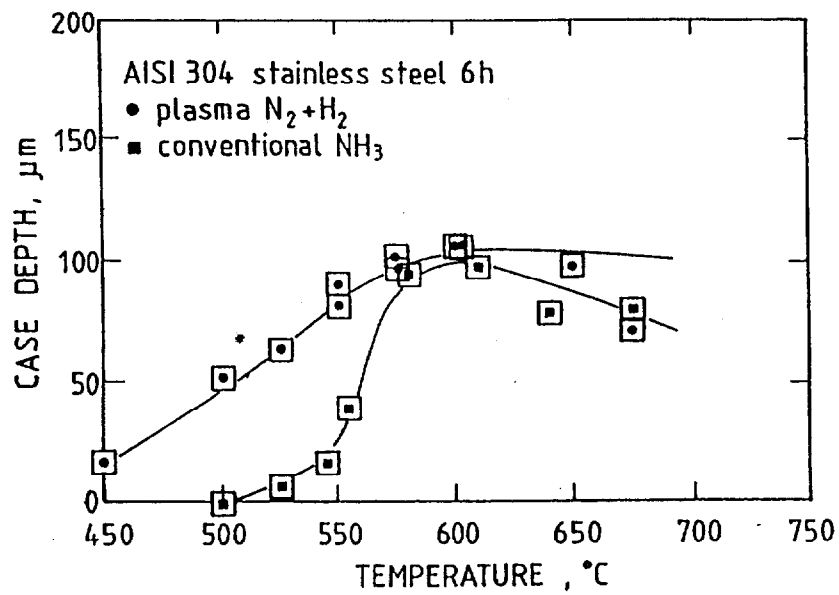
1. 3. 1 オーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度の促進および急減に対する諸説

オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層の異常成長に対する諸説；

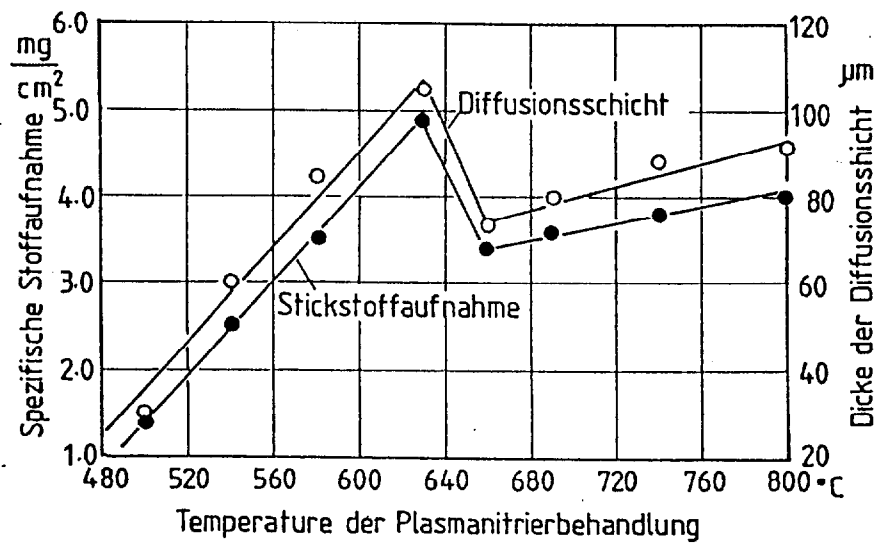
- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| (1) $\gamma-\alpha$ 変態説 | (Lebrun et al., Edenhofer) |
| (2) Ni富化説 | (清岡と本間) |
| (3) ミクロクラック説 | (Billon & Hendry) |
| (4) 高窒素濃度固溶体説 | (源馬と河上) |



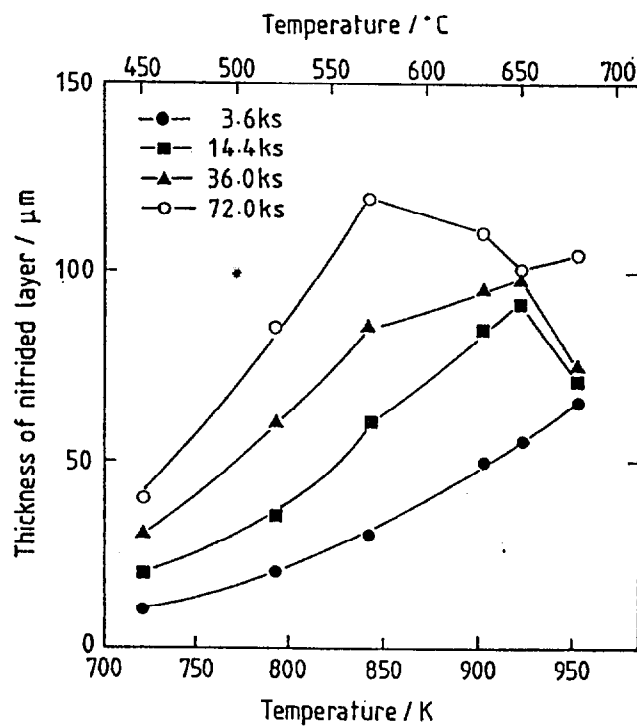
⊗ 1. 3 Result reported by Lebrun, Michel and Gantois in ion bombardment nitriding for 18-10 stainless steel, in 1972



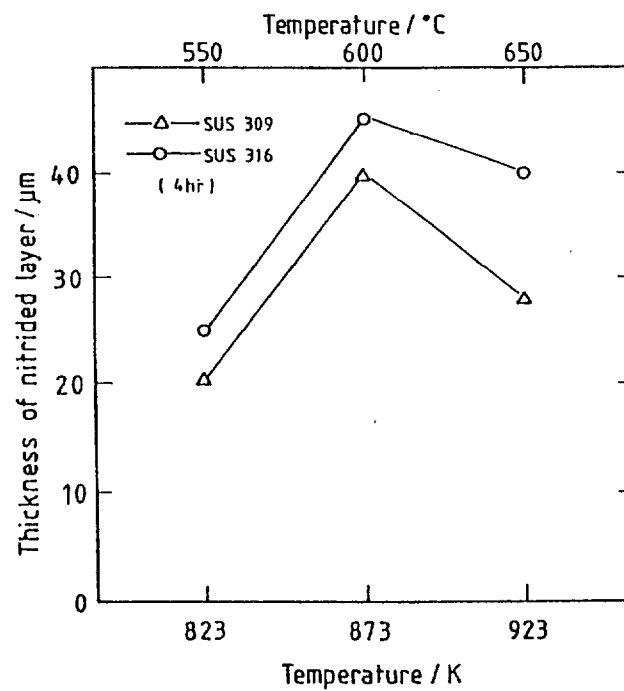
⊗ 1. 4 Figure presented by Lerner in plasma and ammonia gas nitriding for AISI304 stainless steel in 1972



⊗ 1. 5 Result reported by Edenhofer in plasmanitriding for Stahl X12CrNi18.8 in 1975.



⊗ 1. 6 Result presented by Kiyooka and Homma in ammonia gas nitriding for SUS 304 stainless steel in 1974.



1. 7 Result presented by Kawakami, Gemma and Kobayashi
 in salt bath nitriding for SUS 309 and 316 stainless
 steels in 1975.

(1) γ - α 変態説

この説のモデルを、図1. 8に示した。鉄-クロム-ニッケル系オーステナイト合金が窒化されれば、合金成分中、窒素との親和力が最も強いクロムが窒化物を形成し消費される。その結果、窒化層はクロム窒化物が分散したFe-Ni 2元系の合金相に変化する。このためこの合金系の平衡状態図に基づくフェライト相が、図1. 8内に示したように窒化層内に析出するとの主張である。773 K付近のフェライト中の窒素の拡散係数[63]は、同温のオーステナイト中よりも約 10^3 倍も大きいので[54]、析出したフェライトが窒素拡散のバイパスとして寄与すると言う論拠である。この見地に立てば、18Cr-8Ni ステンレス鋼の場合、約873 K以上では状態図上窒化層は γ 単一相となるのでフェライトの寄与がなくなる。その結果、窒化速度が低下するとの主張である。この説は、窒化の促進と急減とを同一の原因から説き明かし相当に説得力はある。しかし、窒化により合金内に固溶した窒素の強いオーステナイト化能[65]については言及されておらず、この点で十分な理論とはいえない。また、873 K以下の窒化促進範囲において形成された窒化層内にフェライトの析出は実験的に確認されていない。

(2) Ni 富化説

この説の論拠；18Cr-8Ni系ステンレス鋼が窒化されれば、FeとCrは窒素と化合し、 ϵ -Fe₃₋₂N、 γ -Fe₄NおよびCrNを形成するが、Niは窒化反応に与からずそのまま残る。この様に表面近くでは合金成分としてのFeとCrの濃度低下をきたす。873 K以上では、格子位置原子の熱振動が活発となるので、窒化物生成に消費された表面近くのFeとCrは、合金内部からの拡散により供給され、逆にNi原子はしだいに合金内部に押しやられ、この結果、窒化層先端に接する合金母相にNiが濃縮され、この部分が障壁となり窒化速度が低下するとの主張である。しかしこの説では、窒化の促進現象を説明できない。

(3) ミクロクラック説

この説の論拠のモデルを、図1. 9に示した。図のように、窒化層表面直下に微細なクラックが多数形成されれば、このクラックを通じてNH₃ガスが直接窒化層内に侵入する。そのため、窒化層内を拡散し窒化先端まで到達する窒素原子は、正味の窒化層厚さ(δ)を通ることなくクラック先端と窒化先端までの距離を移動するだけでよい。つまり、窒化の促進現象は、このクラック生成を見落とした見掛け上のものにすぎないと主張した。しかし、SUS304鋼の場合、この様なクラックが生じない場合にも窒化の促進は広く確認されている。また、SUS316鋼の場合、原因不明の表面軟化現象も認められており[61]、クラック形成はこの鋼独特の窒化特性である可能性もある。

(4) 高窒素濃度固溶体説

以上の諸説に対し、著者と河上は、Cr₂NとCrNの生成自由エネルギーが温度約703 K (T_c) において交差する事実に着目し、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化反応を再検討し、1984年、その内容を公表した。図1. 10が著者らが新たに見いだした主要な結果である[66]。その後更なる検討を加えた結果[67]、 T_c 以下で安定に形成される高窒素濃度固溶体(γ_{SN} 相と仮称)が、 T_c 以上でも窒化表面に形成されその分解

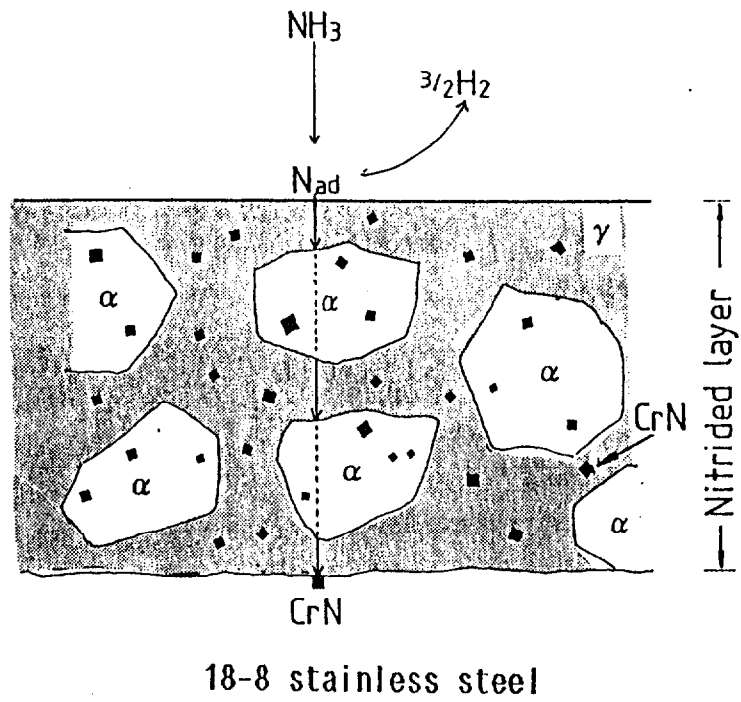


図1. 8 $\gamma - \alpha$ 変態説モデル

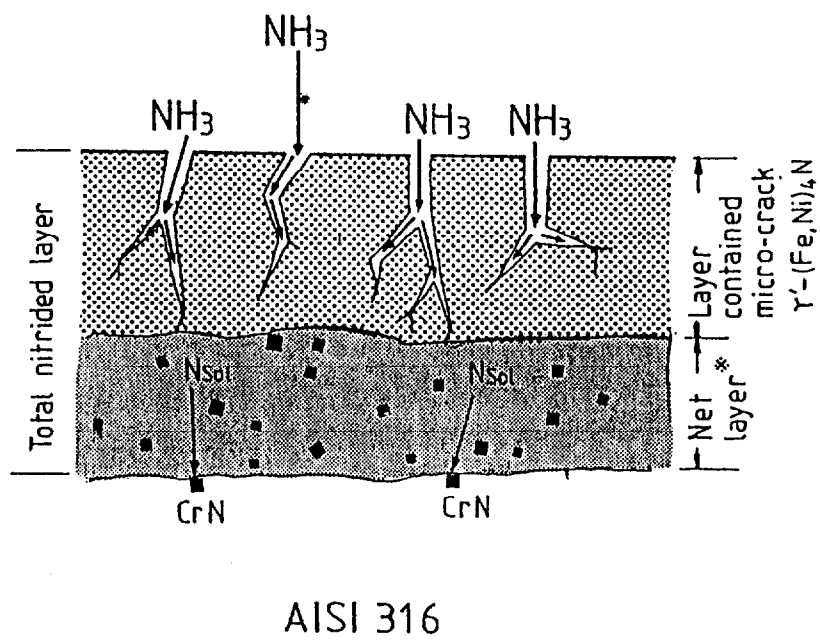


図1. 9 ミクロクラック説モデル

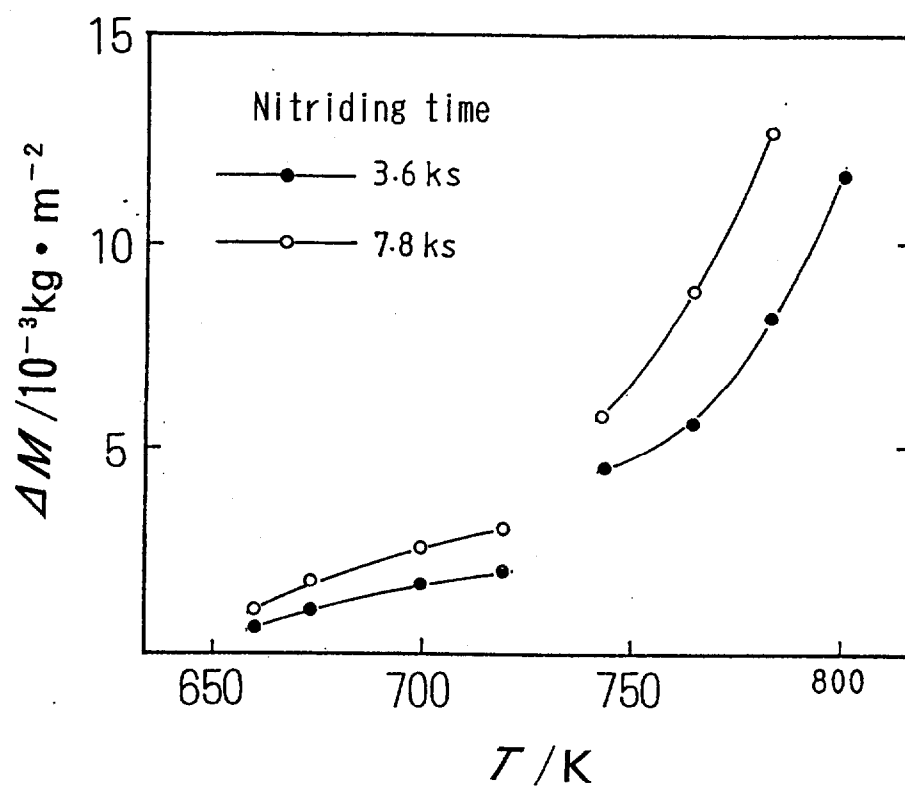


図1. 10 SUS304鋼の窒化による質量増加量 (ΔM)
の温度依存性 [66]

と再生との繰返しが窒化促進の原因であると推定した。このモデルは、次章において諸実験事実を示した上で改めて提起するが、この仮説（ γ_{SN} 説と仮称）が正しければ、従来問題とされてきたオーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動を統一的に説明することができる。このため、このモデルの妥当性検証が本論文の主題である。

1. 4 本研究の目的と概要

Lebrun *et al.* の研究以来[55]、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長挙動に関して、残されている主な未解決の問題をつぎに挙げる。

- (1) 温度約870 Kにおける窒化速度の急減とその原因。
- (2) 温度約870 K以下における著しい窒化速度の促進とその原因。
- (3) 窒化層の剥離崩壊とその原因。

本研究の目的は、上記の(1)と(2)つまり窒化速度の温度依存性の外見の変則性の原因解明である。これらの現象は、窒化層内における窒素原子の拡散、窒化物形成反応およびその析出過程などが互いに密接に関係する問題であり、基礎的な研究課題に属する。また、窒化層の剥離崩壊は、この現象があるためステンレス鋼は本邦において窒化応用鋼から外されている。この現象はおそらく鋼の化学組成、反応ガスの窒化ポテンシャル、窒化温度などが相互に関係していると考えられるが、この原因も、(1)と(2)の挙動と無関係では無いであろう。本研究の過程においてこの原因が分かれば、対応の糸口が導かれ、これらの鋼種の実用的な応用の拡大が期待される。

次章以下、上記の諸窒化現象の解明を主要の課題として行なった研究および実験の概要を記す。

第2章では、オーステナイト系ステンレス鋼における窒化速度の温度依存性の変化を広い温度域に亘り調べた。質量増加量変化および窒化層成長、光学顕微鏡組織、窒素の化学分析、X線回折、EPMA分析および窒化層のアノード分極特性などの検討から、この鋼種の窒化挙動全体の把握をめざした。その結果、次の現象を初めて見出した。

- i) 温度730 K付近に窒化速度の不連続（窒化促進の開始温度； T_R ）がある。
 - ii) この温度以下における窒化速度の温度依存性は温度の上昇と共に低下する。
- i) における730 Kは Cr_2N と CrN の生成自由エネルギー交差温度（ T_C ）に近く、ii) の温度依存性低下は、窒素の拡散がArrhenius式に従わないことであり、ここにあらたな問題が導入された。これらの諸現象は γ_{SN} 相の生成と深く関わっているため、この相の性質を詳しく検討した上、従来から言われてきたオーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動を統一的に理解する端緒として、著しく熱活性な窒素（ N^* ）の析出を改めて、仮定した窒化促進機構モデル（ γ_{SN} 説）を提起した。

第3章は、 γ_{SN} 説の検証である。各温度で窒化したSUS304鋼箔の熱質量分析とカスクロマトグラムから、 γ_{SN} 相の分解とそれに伴う窒素の発生を確かめた。その結果、 T_C 以上において N^* の析出を裏付ける実験的事実の一端を窺う事ができた。

第4章では、 N^* の迅速拡散性の直接的観察を企て、 γ_{SN} 説の検証をめざした。まずSUS304鋼組成相当の合金めっきをアンバーに施し、無めっきのアンバーと共に窒化

した。めっき層内に γ_{SN} 説に基づく窒化促進機能が働けば、基板アンバー内の窒素浸透深さが無めっきのそれを凌ぐと予想したからである。結果はこれを裏打ちした。一方 Cr 濃度が 11 質量%の合金めっき層はこの機能が無いことが確かめられた。この結果から、準安定 γ_{SN} 相を窒素の化学ポテンシャルの分布反転状態とみて、単純なレーザー作用モデルから N^* 発生機構を考察し、さらに、時効硬化合金の復元の理論的背景から γ_{SN} 説を取扱い、クロム濃度が窒化促進機能に密接に影響している可能性を示した。他方、Arrhenius 式を基にした拡散現象論的な側面から、窒化促進現象と拡散の活性化エントロピーの関係を考察した。

第 5 章は、第 4 章の結果を踏まえた、Cr 濃度 (7 ~ 19 質量%) と窒化速度の関係の検討である。Fe-Cr-Ni 系オーステナイト合金の窒化促進には 16 質量パーセント程度の Cr 濃度が必要であることが判った。

第 6 章では、実操業においては以前から知られていた未解決の問題、SUS304 鋼の再窒化における著しい耐窒化性の問題を取り上げた。窒化促進と正反対のこの現象を、 γ_{SN} 相の再生を検証する立場から扱った。この結果、耐窒化性と同時に窒化促進の両方が γ_{SN} 説に基いて合理的に説明されることを示した。

第 7 章では、 T_c 以下の窒化層成長の温度依存性を詳しく調べ、 $T-A G^\circ$ 線図を基に議論し検討した。また、Cr 窒化物系と同様、 T_c を持つ V 窒化物系 (V, N-VN 系) に注目し、Fe-Cr-Ni 系と Fe-V-Ni 系の各オーステナイト合金の T_c 以下の窒化層組織およびその成長挙動を比較した。これらの窒化反応の Arrhenius・plot の上凸湾曲を窒素拡散速度の臨界減速の見地から取扱った。

第 8 章は、本研究の総括である

補遺 I 章は、変則的窒化挙動はオーステナイト系ステンレス鋼に限った現象ではなく高 Cr 濃度オーステナイト合金の一般的特徴であることを予想し、検証した。この特性は 2 相ステンレス鋼にも認められ、 $\gamma-\alpha$ 変態説と合い入れない結果が得られた。

補遺 II 章は、窒化速度の NH_3 分圧 (p_{NH_3}) 依存性を、 NH_3-H_2 系と NH_3-Ar 系混合ガスについて検討した。 NH_3-H_2 系では p_{NH_3} が高いほど窒化層は厚く形成され、放物線速度定数が p_{NH_3} に強く依存していることが確かめられた。 NH_3-Ar 系では、 p_{NH_3} の変化は窒化層厚さにあまり顕著に働かなかったが、773 K 窒化においても外観上 γ_{SN} 相のみの窒化層が形成された。

文献

- [1] Fry, A.; Stahl u. Eisen, 43 (1923) 1271-1279.
- [2] 矢島悦次郎、古沢浩一、浅田康敬 ; 熱処理、6 (1966) 79-84.
- [3] Bramley, A. and Turner, G.; Carnegie Scholarship Memoirs, 17 (1928) 23-66.
- [4] Rengstorff, G.W.P., Bever, M.B. and Floe, C.F.; Trans. ASM 43 (1951) 342-377.
- [5] 内田荘祐; 日本金属学会誌 16 (1952) 443
- [6] 滝島延雄; 日本金属学会誌 26 (1962) 91-96.
- [7] 山崎恒友, 早稲田大学大学院理工学彙報、11 (1962) 1

- [8] 百瀬 治 ; 学位論文、東京工業大学 (1986)
- [9] 田口道一、宮田 武、伏見慎二、榎並豊一郎 : 熱処理 21 (1981) 197-203.
- [10] Peyre, J. P., Tessier, J. J., Tournier, C. and Baldo, P. ; Traite. Therm., 227 (1989) 29-34.
- [11] Gemma, K. and Kawakami, M. ; Mat-wiss. u. Werkstofftech. 24 (1993) 378-385.
- [12] Seybolt, A. U. : Trans. Metal. Soc. AIME 245 (1969) 753-8, 769-78.
- [13] 千早 正 ; 日本金属学会誌 : 36 (1972) 519-524.
- [14] Müller, J. : Metal oberfläche (1955)
- [15] Jones, B. and Morgan, H. E. ; Iron and Steel Inst., Carnegie Scholarship Memoirs, 21 (1932) 39-86.
- [16] Jones, B. : Iron and Steel Inst., Carnegie Scholarship Memoirs, 22 (1934) 139-204.
- [17] 錦織清治 : 金属の研究, 12 (1935) 148-165.
- [18] Yajima, E. and Furusawa, K. ; Trans. Japan Inst. Metals, 4 (1963) 145-150.
- [19] 例えば, 特殊鋼 41巻、6号 (1992) 49-58.
- [20] U. S. Patent 2, 437, 249.
- [21] 篠崎幸夫、瀬崎和郎、高橋厚生 ; 石川島技報 14 (1957) 208.
- [22] 大友清光 東京都立工業奨励館技術資料
- [23] 佐藤初吉訳 ; 熱処理、4 (1963) 207-209.
- [24] 日刊工業新聞社刊、金属熱処理便覧 p213
- [25] Shigarev, A. S. and Dmireieva, L. P. : Metal Sci. and Heat treatment. 0026-0673 (1978) 213-217.
- [26] 佐藤吉彦 ; 熱処理 18 (1979) 212-221
- [27] 河上益夫 ; 東京工業大学学報 6 (1937) 88-103, 126-147.
- [28] 同 上 ; 同 上 7 (1938) 36-77, 79-122.
- [29] Kinzel, A. B. and Egan, J. J. ; Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 16 (1926) 175-182.
- [30] Finner, B. ; Härte.-Tech. Mitt. 19 (1964)
- [31] 殿塚文彦 ; 金属材料 15 No. 3 (1975) 77-82.
- [32] Kishimoto, H. ; Härte.-tech. Mitt. 35 (1980) 301-304.
- [33] Hägg, G. ; Z. Phys. Chem., 8 (1930) 455-474.
- [34] Eisenhut, O. und Kaupp, E. ; Z. Electrochem., 36 (1930) 392-404.
- [35] Jack, K. H. ; Proc. Roy. Soc., A 208 (1951) 200-215.
- [35] Paranjpe, V. G., Cohen, M., Bever, M. B. and Floe, C. F. ; Trans AIME J. Metals. 188 (1950) 261-268.
- [37] Hansen, M. ; *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL NEW-YORK, (1958) 670-674.
- [38] Lehrer, E. ; Z. Electrochem., 36 (1930) Nr6 383-392.

- [39] Neumann, F. K. und Langensheid, G. ; *Archev fur Eisenhutt.* .36 Heft3 (1965) 677-682.
- [40] Schwerdtfeger, K., Grieveson, P. and Turdogan, E. T. ; *Trans. Met. Soc. AIME* 245 (1969) 2461-2466.
- [41] Kindlimann, L. E. and Ansell, G. S. ; *Metall. Trans.*, 1 (1970) 163-170.
- [42] Jack, K. H. and Maxwell, D. ; *J. Iron Steel Inst.*, 170 (1952) 254.
- [43] Bose, B. N. and Hawkes, M. F. : *Trans. AIME, J. Metals*, 188 (1950) 307-316.
- [44] Jack, K. H. : *Heat treatment '73*, (1974) 39-50, *Inst. Met.*, London.
- [45] Krawitz, A. and Sinclair, R. : *Met. Sci. J.*, 8 (1974) 209
- [46] Inokuchi, Y., Nishida, N. and Ohashi, N. ; *Met. Trans. A.*, 6A (1975) 773-784.
- [47] Nelson, G. A. ; *Petrol. Refiner* 29 (1950) No. 9
- [48] Ihrig, H. K. ; *Ind. and Eng. Chem.*, 41(1949) No11
- [49] Moran, J. J., Mihalisin, J. R. and Skinner, E. N. ; *CORROSION* 17 (1961) 115-119
- [50] Marsch, H. D., Hitzschke, R. -P. und Hartwigsen, H. -P. ; *Z. Werkstofftech.*, 15(1984)191-199.
- [51] Evans, U. R. ; *J. Inst. Metals*, No. 2, p7.
- [52] 中山忠行 ; *日本金属学会誌*, 20 (1955) 281-291.
- [53] Olefjord, I. and Brox, B. ; *Passivity of Metals and Semiconductors*, Ed by Fromont, M., Elsevier Sci. Pub., B. V., (1983) 561.
- [54] Jones, B. ; *J. Iron Steel Inst.*, (London) Advanced Copy No. 8 (1937) 169-185.
- [55] U. S. Patent 3, 140, 205.
- [56] 源馬国恭、河上 護 : *金属表面技術*、31 (1980) 470-475.
- [57] Lebrun, J-P., Michel, H. and Gantois, M. ; *Mém. Sci. Metall.*, 69 (1972) 727-738.
- [58] Lerner, R. M. ; *J. Iron Steel Inst.*, August (1972) 631-632.
- [59] Edenhofer, B. : *Härte-Tech. Mitt.* 30 (1975) H. 2 204-208.
- [60] 清岡鐘一、本間利彦 ; *熱処理*. 14 (1974) 33-35.
- [61] 河上 護、林 直行、源馬国恭、小林伸一 ; *日本金属学会講演および概要集* (1975) 258.
- [62] Billon, B. and Hendry, A. ; *Surface Eng.* ,1 (1985) 114-130.
- [63] Geller, W. and Sun, T. H. ; *Arch. Eisenhutte*, 21 (1950) 423
- [64] Grieveson, T. and Turkdoran, E. T. ; *Trans. AIME*, 230 (1940) 407-414.
- [65] 菊池 實、田中良平 ; *鉄と鋼*、1983-A85、討22.
- [66] 源馬国恭、河上 護 ; *日本金属学会誌* 52 (1988) 701-710.

第2章 窒化挙動の検討と窒化促進モデル

2. 1 クロム窒化物の温度自由エネルギー状態図と窒化過程

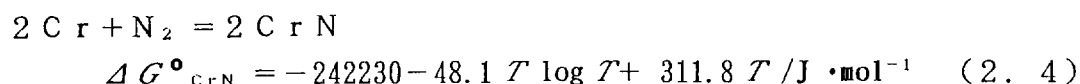
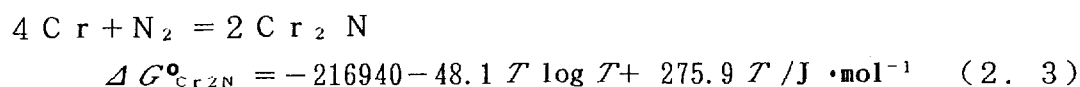
一般に、18Cr-8Niステンレス鋼などの高クロム鋼が窒化された場合、合金内の固溶クロム (C_r) は、表面から浸透拡散してくる窒素原子 (N) と結合し、合金相内にクロム窒化物を形成し析出すると考えられている。また、Darken [1] ならびに Jack [2] によれば、窒化物を形成しやすい元素 (例えばアルミニウムなど) が鉄中に存在すると、その窒化物の化学量論比 (アルミニウムの場合、AlN) 以上の窒素がクラスターを形成して固溶すると言われている。

さて、 C_r の窒化物形成反応は、次のような二通りの場合が考えられる



ここに $[Cr_2N]$ と $[CrN]$ は合金内に形成されるCr窒化物を表わす。 ΔG_{Cr_2N} と ΔG_{CrN} は、それぞれ反応式 (2.1) および (2.2) の自由エネルギー変化である。

一方、金属クロムと窒素 (1気圧、1モル) との反応により生成する上記2種類の窒化物の標準自由エネルギー変化 (ΔG°) は、それぞれ次の様な温度の関数式によりあたえられている [3]。



ここに T は絶対温度である。図2. 1は (2.3) および (2.4) 式を $T-\Delta G$ 状態図上に表したものである。 $\Delta G_{Cr_2N}^\circ$ と ΔG_{CrN}° は温度約703K (T_c) において交わる。このことは、この温度以下においてはCrNが、上ではCr₂Nが熱力学的な安定相であることを意味している。ところで、図2. 1の関係は、(2.1) および (2.2) 式の反応に対して直接結びつかない。つまり $\underline{C_r}$ と金属Crの活量ならびに N と N_2 ガスとの窒素ポテンシャルとの関係がそれぞれ異なるからである。しかし、同一組成の合金を取り上げ ($\underline{C_r}$ の活量一定)、それを同一組成の窒化雰囲気中において反応させた場合、温度 (T) に対する ΔG_{Cr_2N} および ΔG_{CrN} の値は、 $\Delta G_{Cr_2N}^\circ$ と ΔG_{CrN}° の値に対してそれぞれ幾分かは変位するであろうが、 $T-\Delta G$ 状態図上において同様に交わるはずである。この変位量 $|\Delta G_{Cr_2N}^\circ - \Delta G_{CrN}^\circ|$ と $|\Delta G_{Cr_2N} - \Delta G_{CrN}|$ とが等しければ T_c は移動しない。本実験はこの変位量の差が余り小さくなく、 ΔG_{Cr_2N} と ΔG_{CrN} との交点は、温度703Kからそれほど離れてはないであろうとの仮定に立っている。

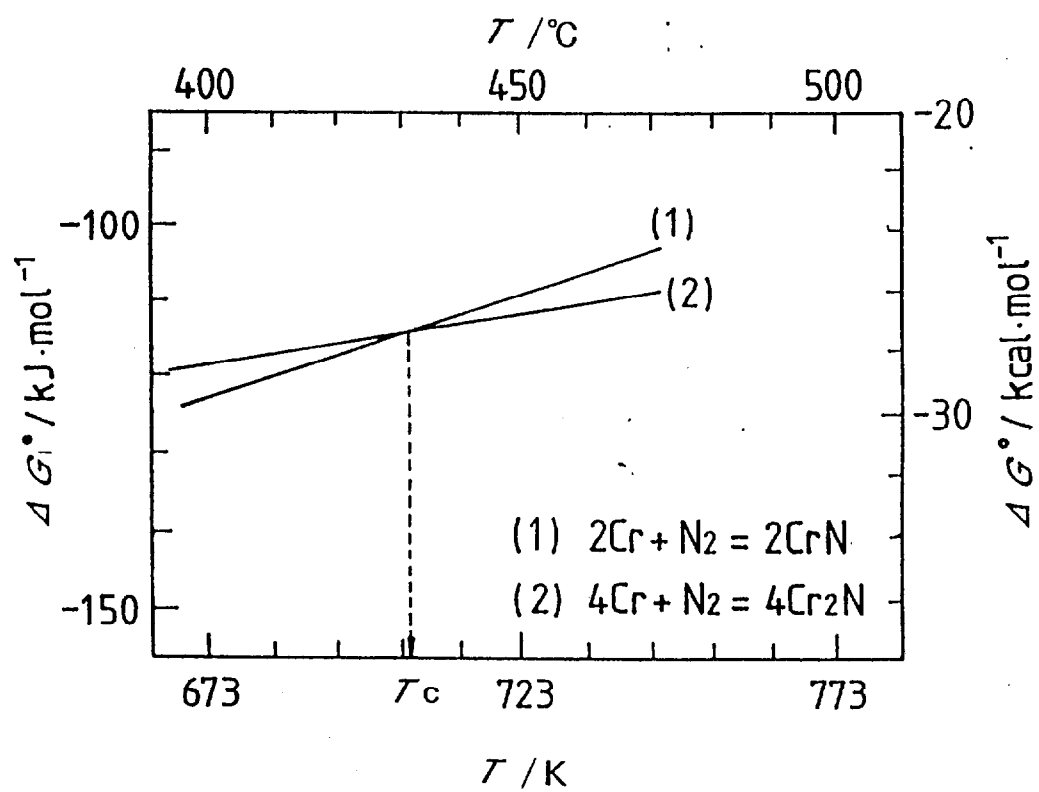


図2. 1 クロム窒化物の温度－自由エネルギー状態図

さて、上記のような窒化過程は、Cr 窒化物の析出を伴いつつ拡散層が成長する形式である。この様な過程は、合金の内部酸化層の成長と類似するので、現象論的に次の放物線則が当てはまると考えられる [4]。

$$\xi = 2 (c_s / n c_B) (D t)^{1/2} \quad (2.5)$$

ここに ξ は、内部酸化層の厚さである。これを本実験における窒化層の厚さに置き換えると、 D は窒化層内の窒素化学拡散係数、 c_s は合金表面の窒素濃度および c_B は合金母相の Cr 濃度に相当する。また、 n は析出物の化学式に関与する定数、 t は窒化時間である。(2.5) 式は、酸素(本実験の場合、窒素)の拡散のみが層成長に関与する過程に対して導かれた式である。 c_s と n が一定の場合、内部酸化層(あるいは窒化層)の厚さ(ξ)は c_B (本実験の場合クロム濃度)に反比例する。ただし、拡散係数(D)は窒化層内の窒素濃度に左右されないと仮定する。

さて、一般に、半無限の平板結晶内を拡散する格子間原子の拡散侵入深さ X (例えば純鉄の浸炭深さや窒化深さ)は、次の式で表される [5]。

$$X^2 = 2 D_1 t \quad (2.6)$$

ここに D_1 は格子間原子の拡散係数、 t は時間である。今、Fe-Cr-Ni 合金のオーステナイト相内を拡散する窒素原子を考えれば、(2.6) 式の X は合金中の Cr 濃度が低い場合、つまり Cr 窒化物の析出が無い場合の窒素拡散深さを意味し、 D_1 はオーステナイト中における窒素の拡散係数に相当する。一方、(2.5) 式は、Cr 窒化物を析出する程度にまで Cr 濃度の高い合金に対して適用される。この場合は(2.5) 式中の (c_s / c_B) の値は一般にごく小さな値 $(c_s / n c_B) \ll 1$ であるとされている [4]。ここで、本実験における SUS 304 鋼 (18Cr-9Ni 組成) の窒化層を例として考えてみる。窒化層の中で、(2.1) あるいは (2.2) 式の反応のように Cr が窒化物として析出するとすれば、窒化層素地は Fe-Ni 系合金相となり、そこは窒素を固溶したオーステナイト相あるいは $\gamma' - (Fe, Ni)_4N$ 相になるであろう。今、この素地が SUS 304 鋼の母相と同様にオーステナイト相であれば、(2.5) 式を次のように書きかえ (2.6) 式と対比できる。

$$\xi = 2 \beta (D_N \tau \cdot t)^{1/2} \quad (2.5')$$

ここに β は (2.5) 式の $(c_s / n c_B)$ に相当し、 $D_N \tau$ はオーステナイト中の窒素の拡散係数である。内部酸化の場合は $\beta \ll 1$ が認められている [6]。しかし常圧の NH_3 による窒化の場合、合金表面の吸着サイトは、 NH_3 解離による N 原子でほとんど占められていると考えられ [7]、合金へ固溶する N 原子の供給も途ぎれないと推定される。また、合金の内部酸化が生ずるのは、気相の酸素分圧が母相金属酸化物の酸素解離圧より低く、溶質原子のそれより高い場合であるといわれているが [8]、これに対し、800K、0.1MPa (1 気圧) の NH_3 ガスの窒化ポテンシャルは各 Fe 窒化物と Ni_3N とに対して極めて高い [9]。さらに、合金内に固溶拡散する気体原子の量は合金表面の気体の

吸着率に依存すると言われているので[10]、(2.5)式中の c_s は内部酸化の場合ほど小さくなく、 $\beta \leq 1$ の可能性もある。いずれにしても、内部酸化理論に従えば、同一条件下において得られる δ と X とを比較すれば、 δ の方が常に薄く形成されるはずである。

第1章で提起した通り、本研究はCr窒化物に T_c が存在することに注目し、その見地からオーステナイト系ステンレス鋼種の窒化挙動の全体像把握を目的としている。そのため、窒化温度を T_c 以下から1123Kの幅をとって実験を行なった。当然 T_c 以下の窒化に対する検討が必要である。このため、この章の構成を二つに別け、前半を窒化挙動の全体像把握実験とし、実験結果Ⅰとして記述議論する。一方後半は、 T_c 以下の窒化層の特徴と性質の検討で、実験結果Ⅱとしてまとめた。

2.2 供試材および実験方法

2.2.1 供試材

本実験に用いた供試材には、実験用途別に次の材料を用いた。

- (1) SUS304鋼 [腐食試験用試料(304-78), ステンレス協会頒布]
SUS316鋼 [腐食試験用試料(316-77), ステンレス協会頒布]
- (2) SUS304、309、および310冷間圧延鋼板 [厚さ0.3~3.0mm, 日本冶金工業株式会社製]
- (3) SUS304鋼箔 [厚さ15および65 μ m 東洋精箔株式会社製]
- (4) SUS304鋼粉末 [平均粒度50 μ m 福田金属箔株式会社製]

表2.1に、各供試材の化学組成を示した。SUS304鋼箔の組成はJIS規格にあるとして用いた。板試料は、光学顕微鏡組織観察およびX線回折試験用とし、鋼箔試料は、窒化による質量増加量測定のために用いた。板試料は、約10mm×30mmの寸法に切り出し、エメリー仕上げ(800番まで)後、トリクロルエタンによる布拭き、液洗浄、蒸気処理の順に脱脂したのち、デシケータに保管した。窒化处理直前、これを取り出しアセトン中にて超音波洗浄を施したものを窒化試験片とした。箔試料の方は約30mm×30mmの寸法に切り出し、同様の脱脂を施して窒化处理に供したが、エメリー仕上げは省略した。

表2.1 供試材の化学組成 (質量%)

供試材	元 素								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS304-78鋼 (S.T)	0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.27	0.14	0.14
SUS316-77鋼 (S.T)	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21	0.33
SUS304 鋼(As rolled)	0.05	0.60	0.94	0.022	0.010	8.52	18.68	—	—
SUS309 鋼(As rolled)	0.16	0.75	1.81	0.036	0.008	14.01	21.58	0.22	0.18
SUS310 鋼(As rolled)	0.08	1.20	2.15	0.039	0.028	20.39	25.65	0.16	0.16
SUS304 鋼粉 (粒径50 μ m)	0.015	0.84	0.20	0.019	0.005	18.89	11.49	—	—

(S.T); 溶体化処理

2. 2. 2 窒化方法と操作

図2. 2は、実験装置の概略図である。各試験片の窒化手順は以下の通りである。まず、所定温度に保持した電気炉（A）に設置した内径40mm長さ1000mmの石英反応管（B）内をあらかじめアンモニア雰囲気中に保ち、試験片（C）を乗せた磁製ボートを反応管端（D）より送り込み炉中央部に静置する。試験片が所定の処理温度に達した後、アンモニアガス送入口近くに置いた約1グラムの塩化アンモニウム結晶（E）を外部ヒーター（F）により昇華させ、アンモニアガスを担体としてこの蒸気を試料に作用させ、その表面を活性化（不動態の還元）させた。粉末試料に対してはこの結晶を混合して窒化処理に供した。その後、そのままの状態ですべての時間処理後、ボートを再び反応管端（D）に引き出し、アンモニアガス雰囲気中で冷却後、大気中に取り出した。本実験における窒化は表2. 2の条件の範囲内で行った。

表 2. 2 窒化処理条件

NH ₃ 流量 (m ³ ・s ⁻¹)	窒化温度 (K)	窒化時間 (ks)
3.3×10 ⁻⁶	661~1123	0.9~25.2

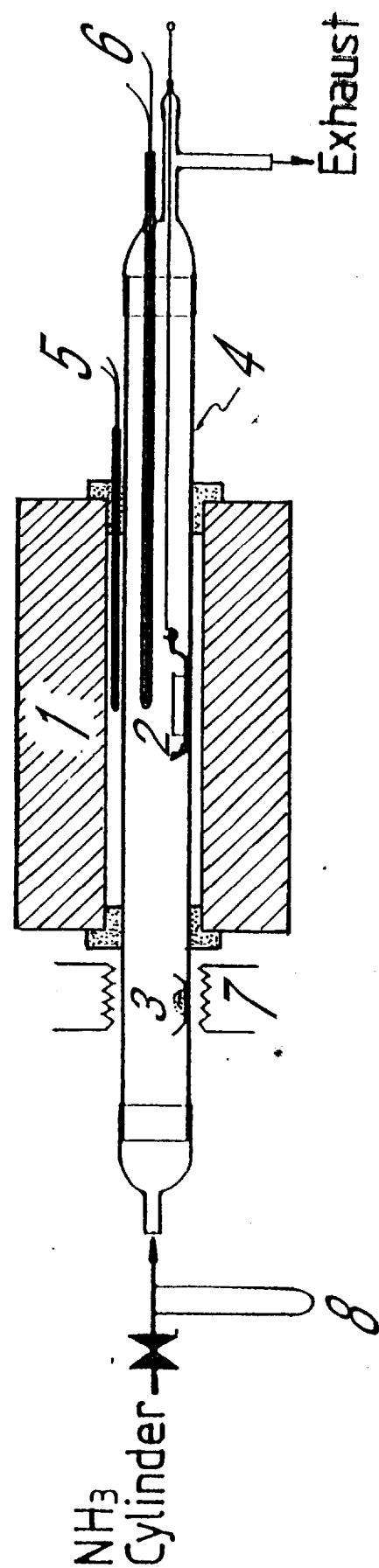
なお、電気炉の温度は温度調節器により制御し、試験片の温度はその直上に配した校正用のクロメル・アルメル熱電対により測定した。

窒化後の試験片については、光学顕微鏡による窒化層の組織観察およびその厚さ測定、EPMA分析による窒化層断面の元素分布ならびにX線ディフракトメータによる窒化表面の分析を行なった（Co、Moターゲット使用、他の回折条件は得られた回折図形に付随して表した）。光学顕微鏡組織観察は、一般の金属学的研磨法に従って行ない、腐食液はマーブル試薬（塩酸2：硫酸銅飽和水溶液1）を用いた。X線回折試料表面は、僅かの酸化物の回折線排除のため、0.3μmのアルミナ粉により極く軽いバフ研磨を施した。

一方、板および箔試験片は、窒化前後の質量差を化学天秤により秤量し、各窒化条件における質量増加量の算術平均値をデータとして採用した。また、窒化層厚さの測定は、表面不動態酸化被膜の還元を考慮して、極端に薄い箇所は避けて測定した値を平均して用いた。窒化後の粉末試料はそのままX線回折に供した。また、窒化層の耐食性をアノード分極曲線から比較検討した。アノード分極測定は、試験液として脱気した20%硫酸水溶液（250cm³）を用いた。試料表面積1cm²（他の部分マスク）、試料／ルギン管間；2mm、走査電位-0.45～+1.15V（vs SCE）、走査速度3000s/Vである。また、測定中も脱気を継続した。

2. 3 実験結果 I

第1章1. 4に挙げたオーステナイト系ステンレス鋼種に観察される特異な窒化挙動として知られる約870Kにおける窒化速度の急減とこの温度以下における窒化速度の著しい促進の原因解明を主目的に以下実験結果を記述し検討する。



1. 電気炉
2. 試験片
3. 塩化アンモニウム
4. 石英反応管

5. 温度調節用熱電対
6. 測温用熱電対度
7. ヒータ
8. 流量計

図 2. 2 横型窒化装置概略図

2. 3. 1 窒化による質量増加量変化

図2. 3 A, Bは、SUS304鋼箔（厚さ $65\mu\text{m}$ ）の質量増加量変化（ ΔM ）と窒化時間（ t ）の関係のグラフである。図2. 3 Aは温度 $661\text{K} - 783\text{K}$ 間の結果であるが 743K 以下のデータ（○印）は厚さ $15\mu\text{m}$ の試験片、 $743\text{K} - 783\text{K}$ 間のデータ（▼印）は厚さ $65\mu\text{m}$ の試験片から得られた結果である。図2. 3 Bは $743\text{K} - 803\text{K}$ までの結果であり、試験片は厚さ $65\mu\text{m}$ の鋼箔である。 ΔM の温度依存性はほぼ線的な傾向にあるが、図2. 3 A内に次の特徴的な現象が見受けられる。

- i) 698K のデータ曲線の ΔM の急増
- ii) 718K 以下の ΔM 増加の温度依存性が温度とともに低下している傾向
- iii) $718 - 743\text{K}$ 間で ΔM の急な増加

図2. 4 A, Bは図2. 3 A, Bを基とした ΔM と t とのグラフである。これら両図からSUS304鋼の ΔM をパラメータとして表面窒化反応を見た場合、一部の実験範囲を例外として放物線則に従っていることがわかる。例外的な現象は 698K 窒化の場合、窒化時間、 8.4ks における測定値の急に立ち上がり、 743K 窒化における初期 ΔM の遅滞である。

図2. 5は図2. 3 A, Bを基にし、窒化時間を 5.4ks とした場合の ΔM の温度依存性を示したグラフである。注目すべき点は、 $718\text{K} - 743\text{K}$ 間における ΔM の跳びである。この温度が T_c （約 703K ）に接近している点、極めて興味深い所である。この跳びを示す温度（以後、 T_R と呼ぶ）は図2. 5から $T_R > T_c$ と見受けられる。さらに、 ΔM の増加に対する温度依存性に注目するとさらに興味深い。つまり、 743K 以上では ΔM は指数関数的に上昇し、いわゆるArrhenius式に従う傾向に見えるが、 718K 以下のそれは全く逆の傾向を呈していることである。つまり、 T_c 付近において窒化機構の変化があることを暗示する結果である。

以上が温度 T_c の存在を念頭にした低温度域における窒化挙動を調べた結果である。図2. 6 A, BおよびCは高温度域の結果を、 ΔM と t との関係を示したグラフである。この関係は各温度で直線を成しており、窒化がここでも放物線則にしたがって進行することが確かめられた。しかし、定常的にこの法則に従うのは窒化処理開始後 t' 時間経過後であることが示されている。これは低温域窒化の場合と同様である。これらの図中Bにおいて極めて異例の傾向が示されており、温度が高いほど質量増加量が低下している現象である。図中例えば、 883K における ΔM が最大で、 943K が最も小さい。だがC図中ではふたたび正常に戻っている。この現象が多くの研究者をして種々の説を提示せしめた実相である。本実験においても明らかに追認することができた。しかし、従来の研究は形成された窒化層厚さからの検討がほとんどで、質量増加量測定により T_c 以下から 1073K までの温度域を調べた例は無い。図2. 7が以上の結果から ΔM （ 5.4ks 窒化の値）の温度依存性をグラフ化した図である。窒化速度は約 873K で極大（ T_{MAX} ）を呈し、 973K で極小（ T_{MIN} ）を呈している。この現象を以後 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移と呼ぶことにする。

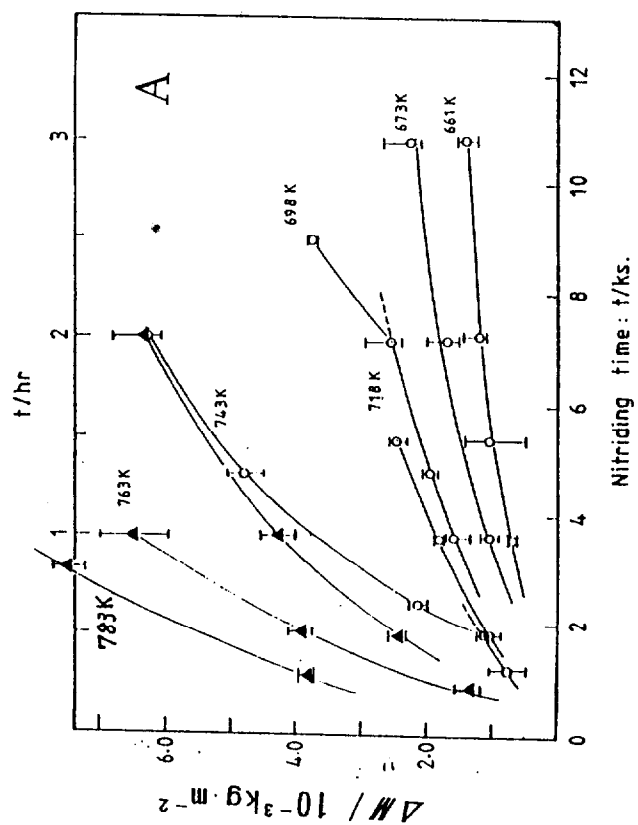
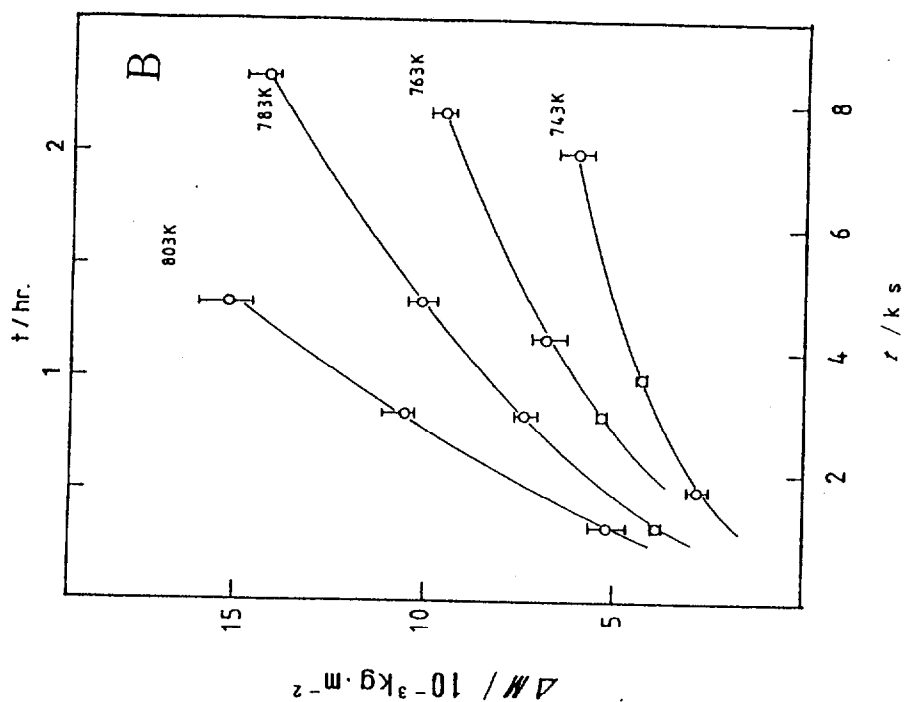


図2. 3 SUS304鋼箔の窒化質量増加量 (ΔM)の時間依存性

A; 661K-783k, B; 743K-803K.

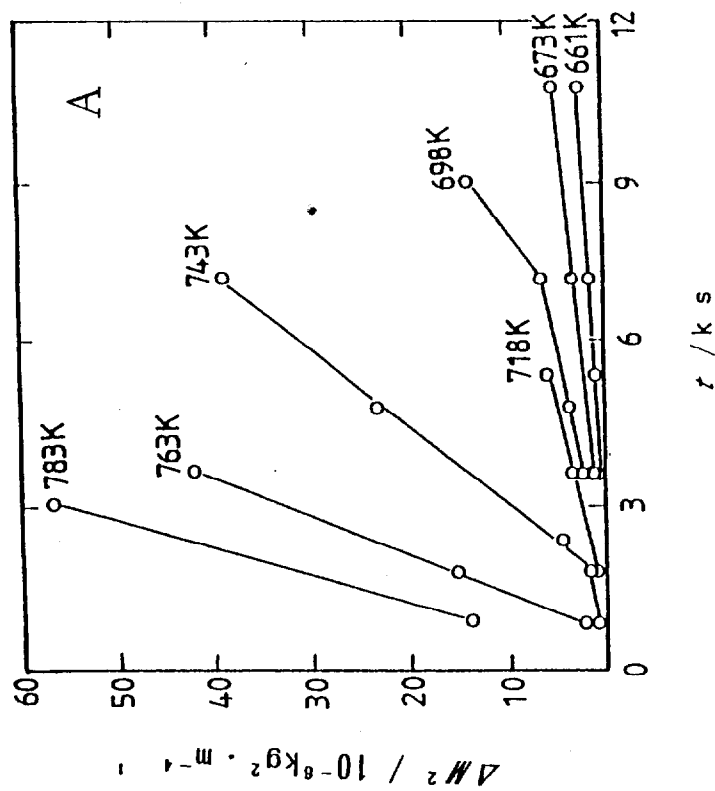
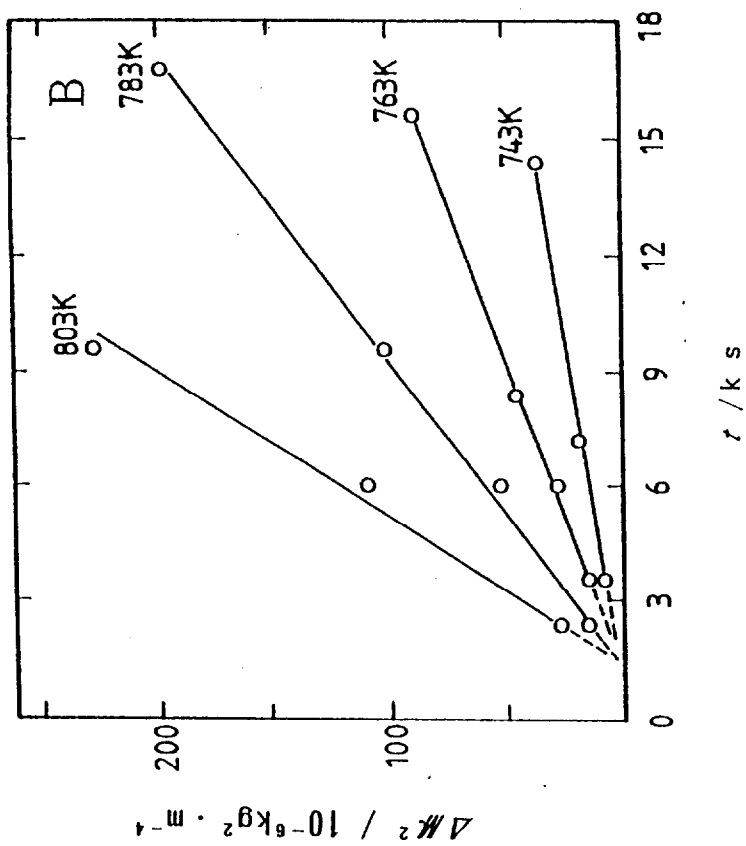


図2. 4 SUS304銅箔の ΔM^2 と窒化時間の関係

A; 661K-783K, B; 743K-803K.

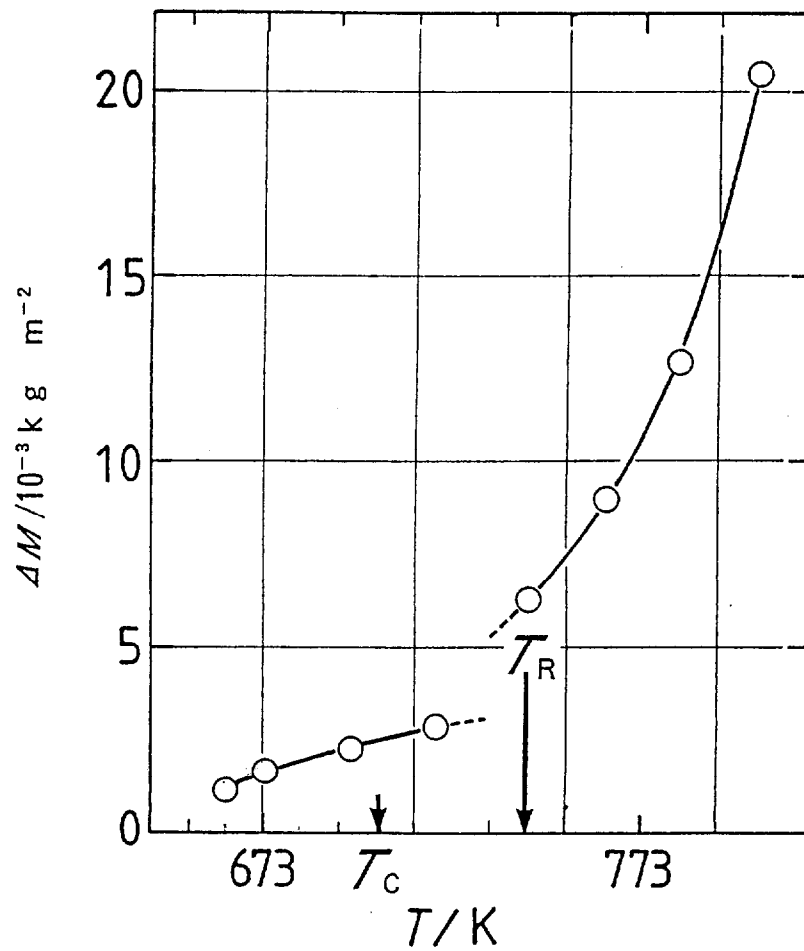


図2. 5 SUS304鋼の窒化による質量増加量 (ΔM)の温度依存性 窒化時間; 5.4ks.

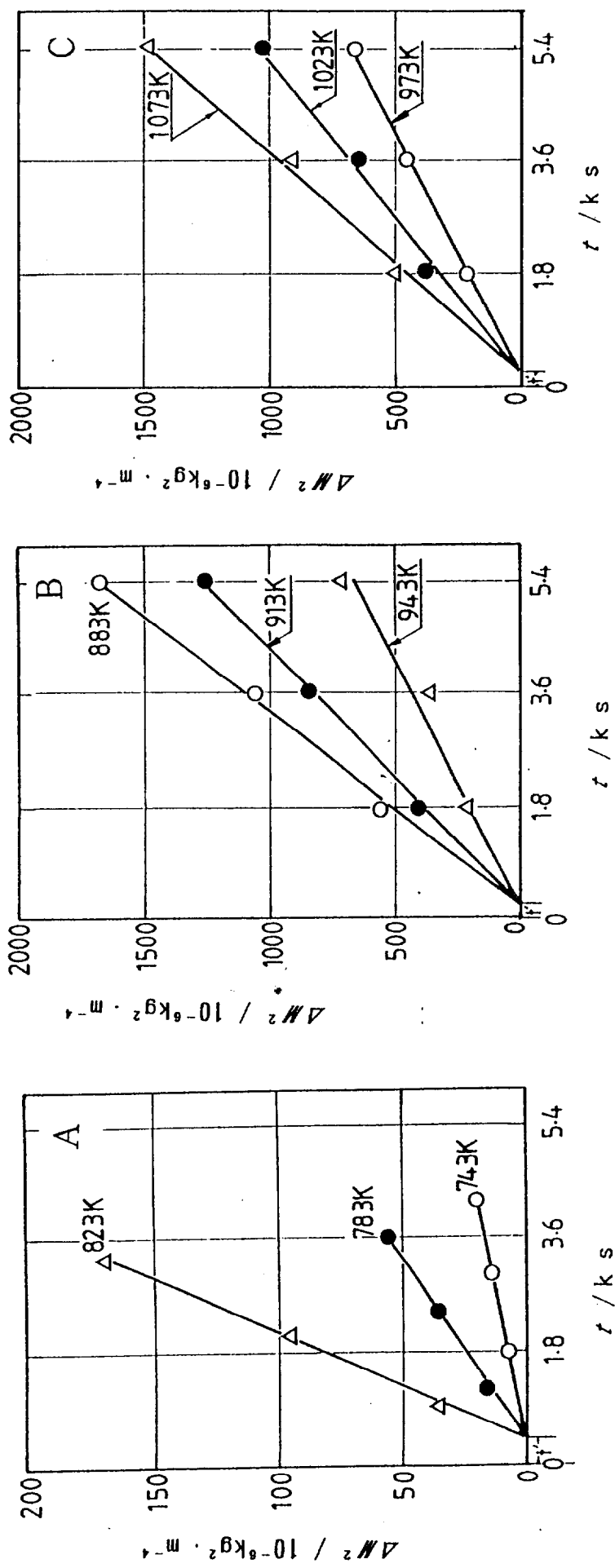


図2. 6 SUS304鋼板の ΔM^2 と窒化時間の関係

A; 743K-823k, B; 883K-943K, C; 973K-1073K.

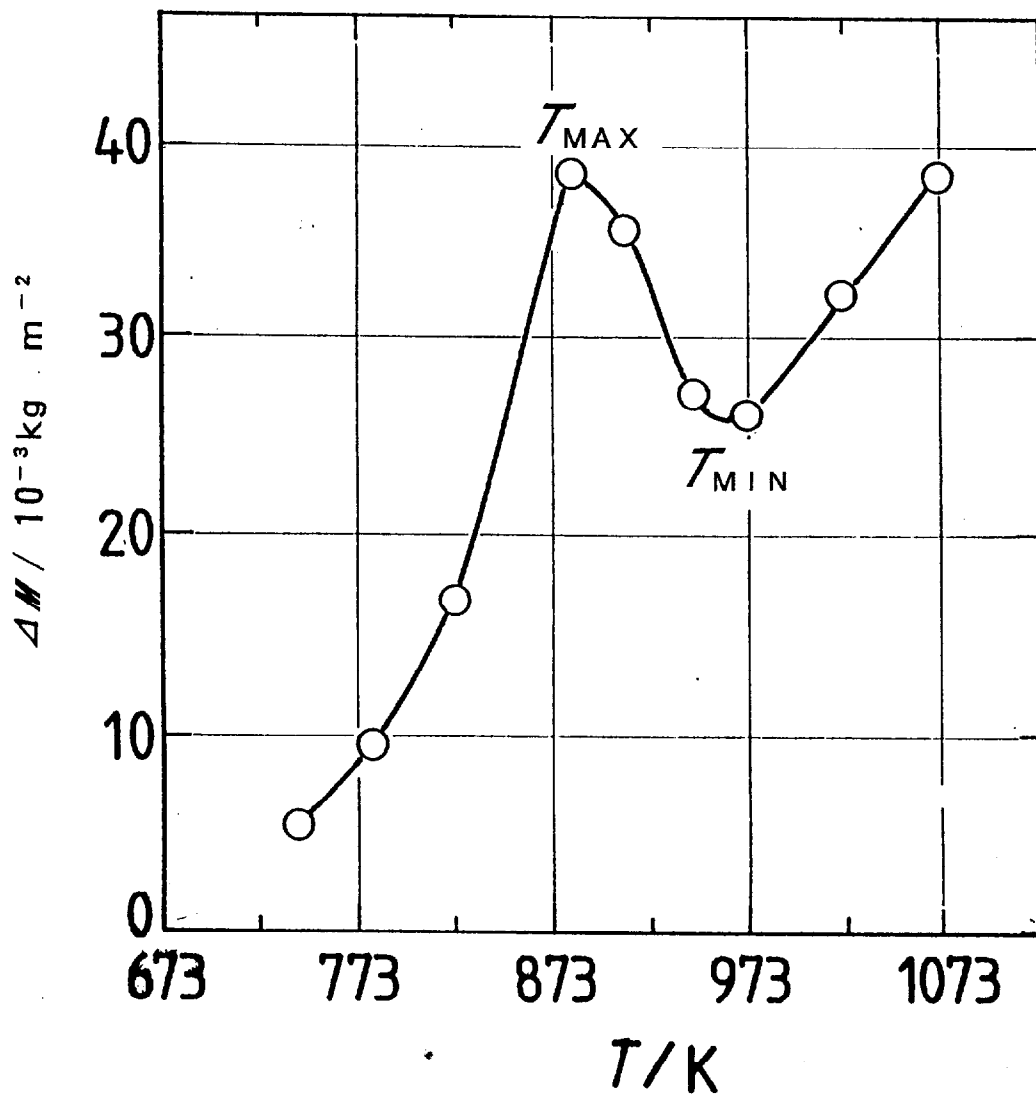


図2. 7 SUS304鋼の窒化による質量増加量 (ΔM)の
温度依存性、窒化時間； 5.4 k s.

2. 3. 2 窒化層の成長とその促進現象

図2. 8に窒化層形成厚さ(ξ)の温度依存性の再現性を示した図である。同一条件(NH_3 100%, 18.0 k s 窒化)の結果に対するグラフに若干のずれはあるものの傾向は一致した。また、異なった実験に対する窒化挙動も軌を一にしていることも認められる。 ΔM の温度依存性と同様に、 T_c 付近の急増(T_R)、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移、 T_c 以下の低温度域の減速的な層成長挙動(25.2 k s 窒化データ)のすべてが認められた。さらに $\text{H}_2 - 10\% \text{NH}_3$ 混合ガスを用いた結果も図中に併記した。この場合も、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移が明らかに観察されたばかりでなく、窒化層の厚さは100% NH_3 窒化の場合よりもずっと薄く、窒化層厚さが NH_3 分圧に比例することが暗示された(詳細な検討は補遺II章において示した)。このことは100% NH_3 中の窒化層厚さが最大であると見なされる。今、図2. 8において ξ が $T_R - T_{\text{MIN}}$ 間の窒化反応を窒化促進の結果と見なして、これを模式的に示すと、図2. 9の模式図を得る。点線より上の射影を施した部分が各窒化温度におけるその効果に相当し、これを窒化促進と本研究では定義する。この図中下部の一点鎖線は、 $\gamma - \text{Fe}$ 中の窒素の拡散定数(低温外挿値[11])から計算される窒化層厚さのグラフである。また、 T_c 以下の傾向を臨界減速と定義する。この現象については、本章後半において言及し、第7章において詳しく検討かつ議論する。

従来、多くの研究者が異常な窒化挙動と称して注目し諸説を呈したのは、 T_{MAX} 以下の窒化速度が上に示した $\gamma - \text{Fe}$ 中の窒素拡散定数を基準とすると著しく速いという事実と $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移の存在の2点であった。しかし、窒化促進現象の取扱は、上述のように見解を異にする。そこには T_c との関係に注目した研究者はいなかった。このため、この温度付近の窒化機構の変化についての報告例はないのである。以上の結果から、SUS304鋼の窒化層成長の温度依存性は、質量増加量変化の場合も含めて、ひとまず以下のようによまとめることができる。

- i) T_R を越えると窒化速度は著しく促進されるが、 T_R 以下では逆に減速的な温度依存性を呈する。
- ii) $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移を示す。 T_{MAX} は約873–903 K間、 T_{MIN} は約923–943 K間にある。
- iii) T_c の存在がSUS304鋼の窒化挙動に関与している。

つまり、以上の現象の原因究明が本研究の主題であり、とくにi)とiii)は、 T_c に着目した最初の動機から引き出された新しい知見と成果でもある。

さて、 ΔM の時間的変化は放物線則に従っていることがわかった。 ξ についてもこの速度則が当てはまるかの検討を行った。図2. 10は $\xi^2 - t$ の結果である。25.2 k sの結果は図2. 8に示したものである。試験片はSUS304–78鋼(溶体化処理材)である。 ξ^2 と t は、713–753 K間の短時間窒化(7.2 k s)のデータを除けば、各温度に対して直線を成し放物線則に従っていることが認められる。この様に窒化層厚さ及び質量増加量の測定値を用いて、(2. 6)式を基に放物線速度定数(k_ξ お

および $k_{\Delta M}$) を次式から定義し計算しうる。

$$\xi^2 = 2 k_{\xi} (t - t^*) \quad (2.7)$$

$$\Delta M = 2 k_{\Delta M} (t - t^*) \quad (2.8)$$

ここに k_{ξ} および $k_{\Delta M}$ はそれぞれ窒化層成長速度および質量増加速度の定数である。 t^* は、窒化反応開始までの潜伏時間であり、浸炭や窒化などの拡散を伴う表面反応の例において一般的に観察される現象である。本実験の場合は、 NH_4Cl 蒸気によるステンレス鋼の表面不動態皮膜の還元過程が含まれる。 k_{ξ} と $k_{\Delta M}$ の Arrhenius・plot は後に示す。

さて、図 2. 11 は図 2. 10 に示した実験結果の各々を T^{-1} をパラメータとして取り直したものである。また、 $\gamma\text{-Fe}$ および高 Cr 高 Ni 鋼中の窒素拡散定数 [11-13] と (2. 6) 式から求まる各温度の ξ ($t = 25.2 \text{ k s}$) も図中の下部に鎖線と点線とで示した。 ξ ($t = \text{一定}$) が拡散定数の関数であるので、 $\log \xi - T^{-1}$ が直線を成せば、その間に Arrhenius 式が成り立ち熱活性化過程の成長機構が想定される。また、その直線の傾きが同じであれば、同一結晶構造中の拡散であることの証しである。図 2. 11 中における実験結果は、温度 $713 \sim 793 \text{ K}$ 間で、窒化時間が 12.6 k s および 25.2 k s の関係は明らかに直線を成し、その傾きが下部の計算上のそれらとほとんど同一である。この傾向は SUS304 鋼の窒化層がオーステナイト中を拡散する窒素によって成長したことの証拠である。一方、 7.2 k s 窒化のデータはこの傾向から層成長が遅れ気味に偏奇している。低温度側では $\Delta M - t$ の関係でも見られたように、 $693 \sim 713 \text{ K}$ 間において ξ の急な跳びが観察される。Lebrun *et al* [14] と Edenhofer [15] が報告した窒化速度の著しい促進とは、この図 2. 11 に示された実際の窒化層厚さと計算上の値との大きな差のことである。

さて一方、 Cr 窒化物が窒化層素地中に析出するという見地から、窒化機構を内部酸化理論を援用して議論する研究者も多い [18, 19]。Mittemeijer は、フェライト鋼の窒化において、 ξ^2 が Cr 濃度に逆比例することを確認しており [18]、これは前節において予想した $\beta \leq 1$ なる関係の妥当性を示す結果である。しかし、本実験ではこれとは全く逆の結果が得られ、オーステナイト系ステンレス鋼の表面窒化層成長の場合には内部酸化理論は成立たないことが分った。

2. 3. 3 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移と合金組成

SUS304 、 309 および 310 各鋼を窒化層形成厚さの温度依存性 ($\xi - T$) を図 2. 12 に示した。高 Ni 高 Cr 合金ほど窒化層が成長しにくいことが分かる。両元素を最も多く含む SUS310 鋼は T_{MAX} における窒化層が最も薄い。 SUS309 鋼がそれに次ぐが、注目すべきは各鋼が組成を異にするにも拘らず、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移がほとんど同温度である点である。

さて、 $\gamma - \alpha$ 変態説 [14, 15] によれば、窒化層内のすべての Cr が窒化物と化してしまえば、以上の 3 鋼種は Fe と Ni の組成が異なるため、この 2 元系の γ 相から α 相が析出温度がそれぞれ異なる。そのため窒化速度の急減する温度も違ってくることを暗に認めるものである。表 2. 1 に示した各鋼の合金成分の中、それぞれ Cr を排除し他の微量元素

の影響を無視すれば、SUS304、309および310各鋼の窒化層が γ 単相となる温度は、図2.13のFe-Ni合金の部分平衡状態図[20]に示したように、それぞれ約973K、873K及び773Kである。 α - γ 変態説によれば、各鋼はこの温度付近で窒化速度が急減する筈である。しかし、図2.12の結果は、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移は合金組成からの独立性を示しており、この説と相容れない。この結果は、オーステナイト系ステンレス鋼の変則的な窒化挙動に対して新たな見地から検討し直すべきことを示すものである。

2.3.4 SUS304鋼の窒化層のEPMA分析

図2.12に示した各合金のうち、SUS304鋼の窒化層内のEPMA線分析結果を図2.14に示した。試料の水平断面を電子線フォーカス $1\mu\text{m}$ で走査した。図は T_c 以下、 T_R から T_{MAX} 未満、 T_{MAX} 、 T_{MIN} および T_{MIN} 以上の各プロフィールを選んで示した。これらを窒化挙動との対照からみると、それぞれ興味あるパターンを呈している。まず、673KのプロフィールAはいわゆる T_R 以下の低温度域において形成された厚さ $2\mu\text{m}$ 程度の極めて薄い窒化層からのものである。鋭く高い $N K\alpha$ が特徴である。これより50K温度の高いプロフィールB(723K)になると、窒素の侵入深さは急に深くなり約 $30\mu\text{m}$ 余に達するばかりでなく、その窒素濃度プロフィールも高低2段に別れた特異なパターンを呈する。あたかもプロフィールAの窒化層先端からそれより低濃度の別の窒化層が合金内部へ新たに成長したかのように見受けられる。この特徴は773KのプロフィールCにもまた873KのプロフィールDにも、表面下の高窒素濃度層の厚さと $N K\alpha$ 強度に変化はあるものの共通して認められる。873Kはほぼ T_{MAX} に相当するのでこれら最表面の高窒素濃度層の存在はSUS304鋼における促進的な窒化層成長挙動に密接に関係していると見受けられる。さてこの様な特徴はプロフィールEとFにはすでに見られない。プロフィールEは923K、 T_{MIN} に相当する窒化層で窒素侵入深さは $50\mu\text{m}$ 弱と読み取れる。明らかに T_{MAX} のプロフィールDより窒素侵入深さは浅い。この様に温度 T_{MAX} 以下の窒化層は最表面下に著しく高い窒素濃度部分を含んだ層である。一方、 T_{MIN} 以上のそれはこの部分が形成されない窒化層であるが、表面から内部への窒素濃度勾配はほとんど平らで一見表面反応支配の特徴を示している。以上、SUS304鋼の窒化層内の窒素濃度分布の特徴をまとめると以下の通りである。

- i) 673K (T_R 以下) ; 著しく高窒素濃度で極薄い層のみが形成される。
- ii) 723~873K (T_{MAX}) 間 ; 窒素濃度が著しく高い層の下にそれより低窒素濃度で且つ濃度勾配を持った層の2段構造を呈する。
- iii) 923K (T_{MIN}) 以上 ; 窒化層先端付近ではなだらかな勾配であるが、全体的に平坦に近い窒素濃度分布を呈する。

一方窒化層内の金属元素の分布は、試料周辺のエッジ効果を除外すれば、873K (T_{MAX}) 以下ではFe、CrおよびNi相互の移動は目立たないが、923K (T_{MIN}) 以上になると局所的な濃度変化がかなり観察されるようになる。特にCr低下部とFe富

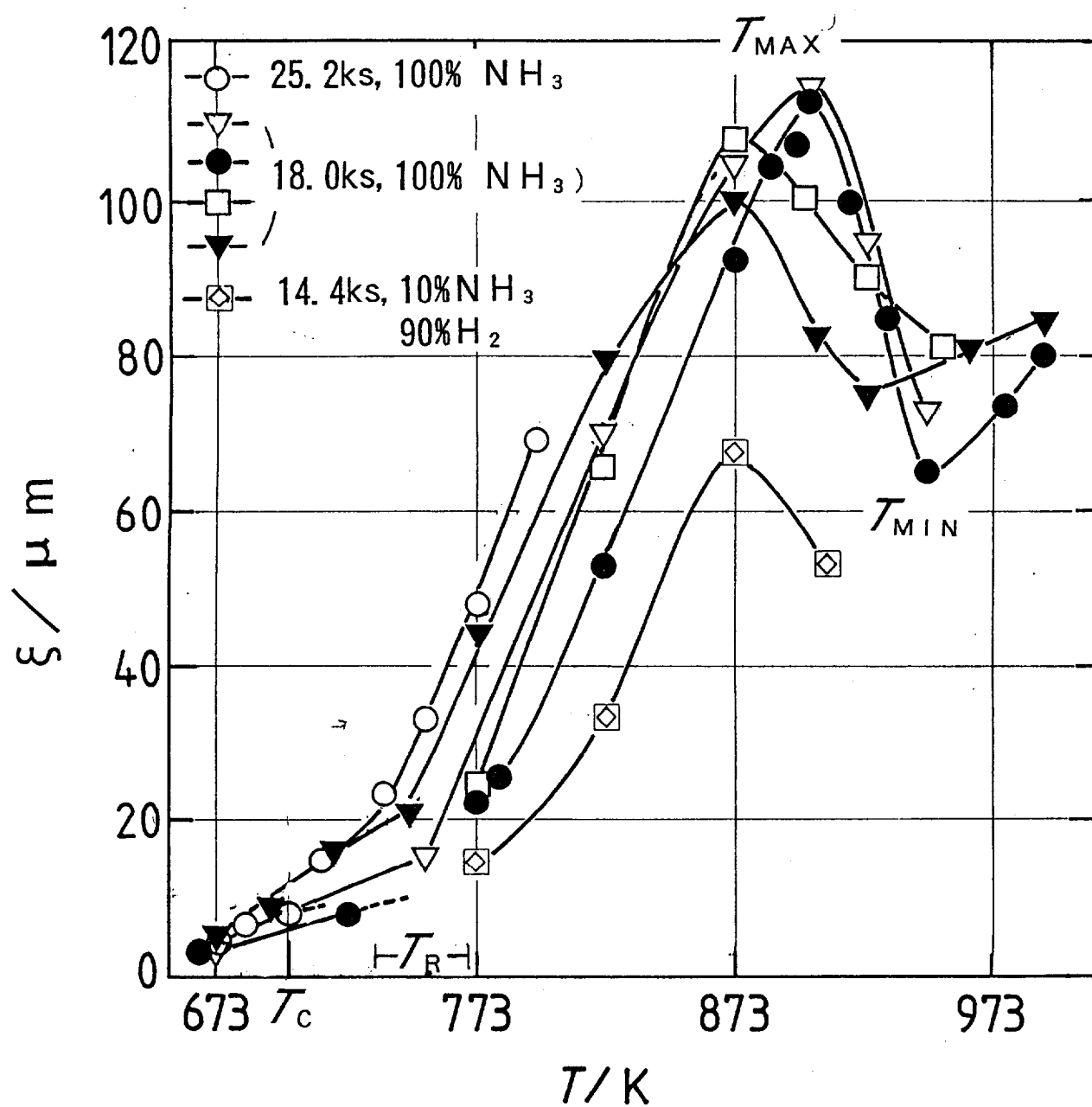


図2. 8 SUS 304 鋼の窒化層形成厚さ (ξ) の温度依存性

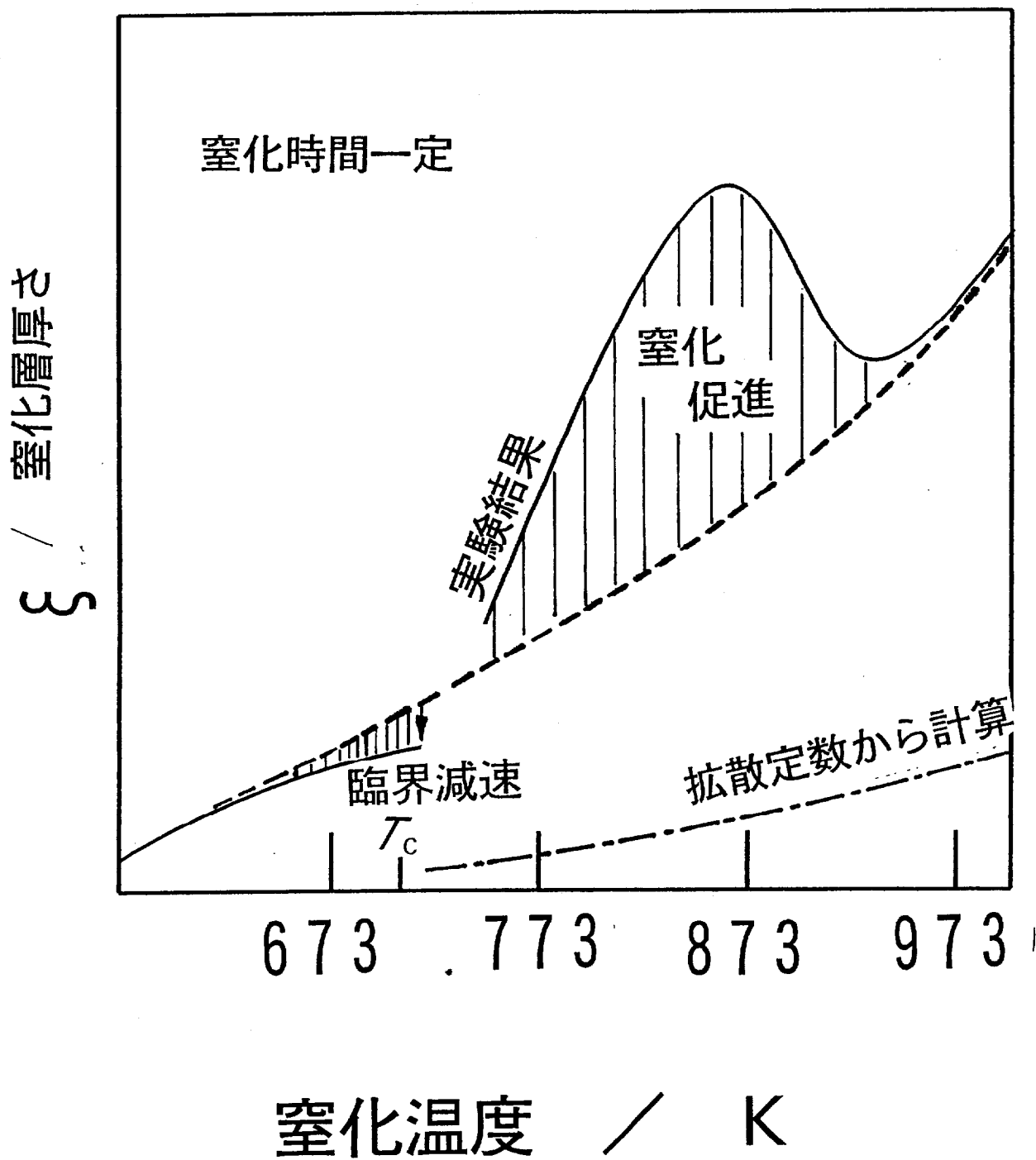


図2. 9 窒化促進の模式図

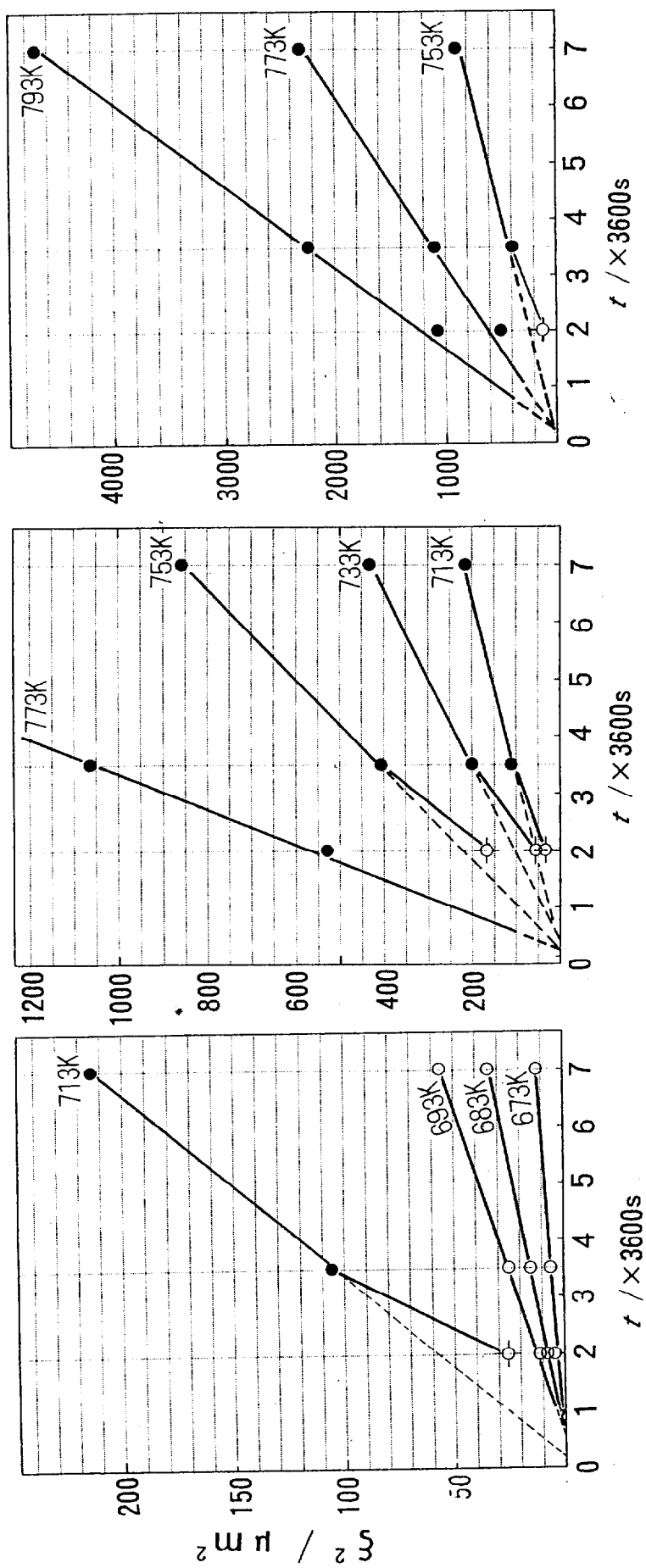


図2. 10 SUS 304 鋼の酸化層厚さの平方の時間依存性

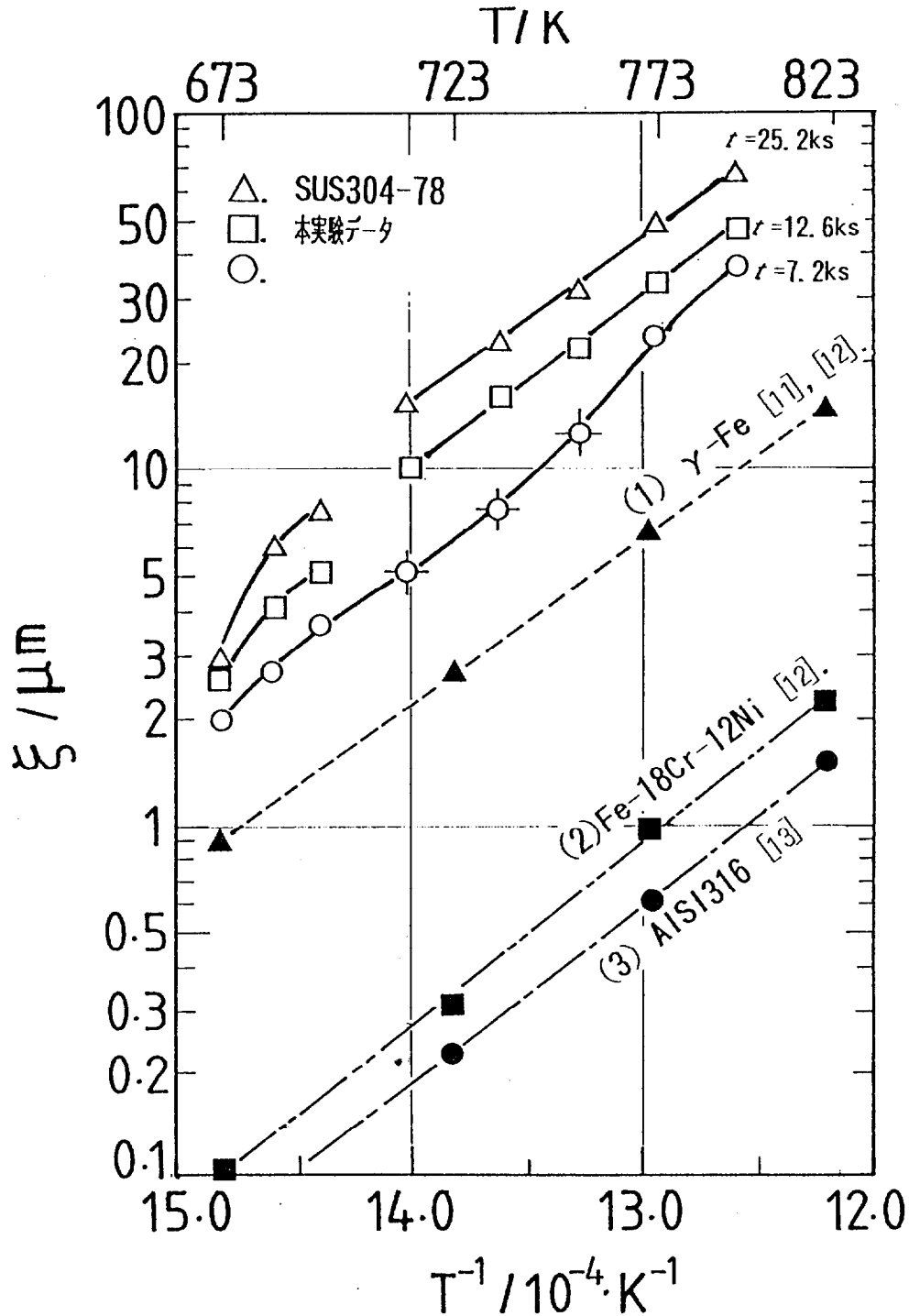


図2. 11 Fe-Cr-Ni オーステナイト鋼の窒化層厚さの温度依存性
実験値（白抜）と計算値（塗込、但、 γFe は低温外挿値）の比較

ξ の計算値は各鋼内の窒素拡散定数 (D_N) を Einstein-Smoluchowski の式 $\xi = 2 D_N t$ ($t=25200\text{s}$) に代入して求めた。各 D_N は次の文献値を用いた。
(1) Grieveson & Turkdogan [11], 菊池、田中 [12]、(2) 菊池、田中 [12]
(3) Hirvonen & Anttila [13]

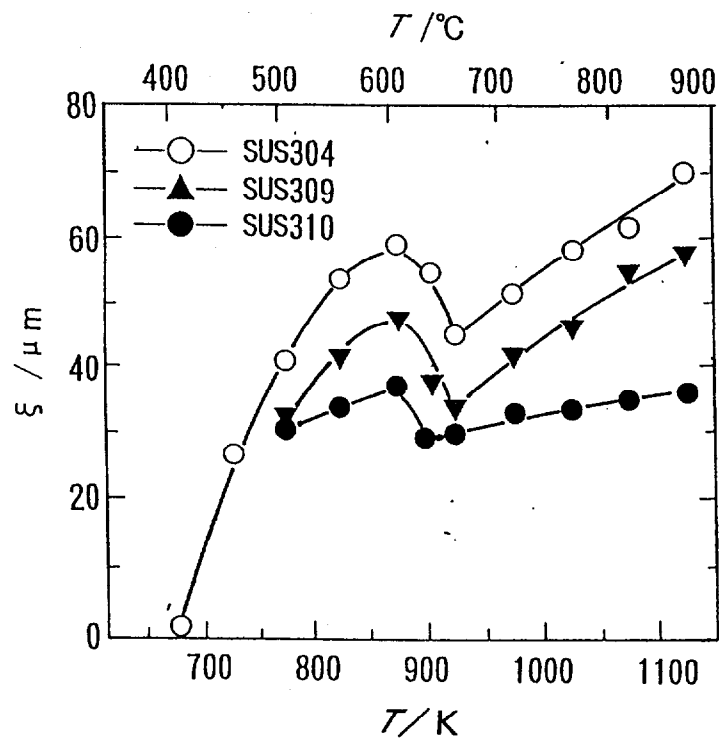


図2. 12 SUS304, 309および310各鋼 (as rolled) の 窒化層厚さと温度の関係、窒化時間: 3. 6 k s.

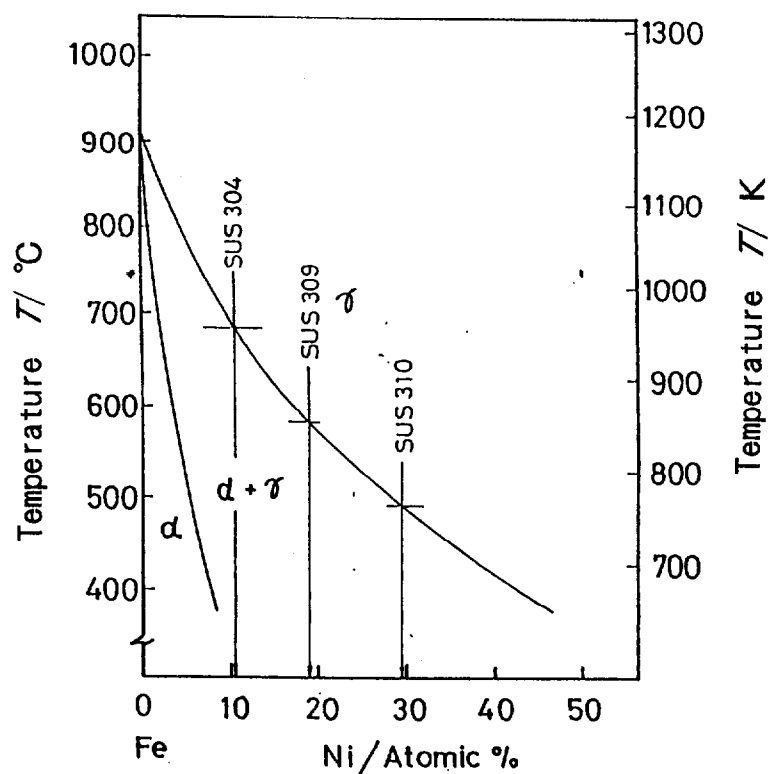
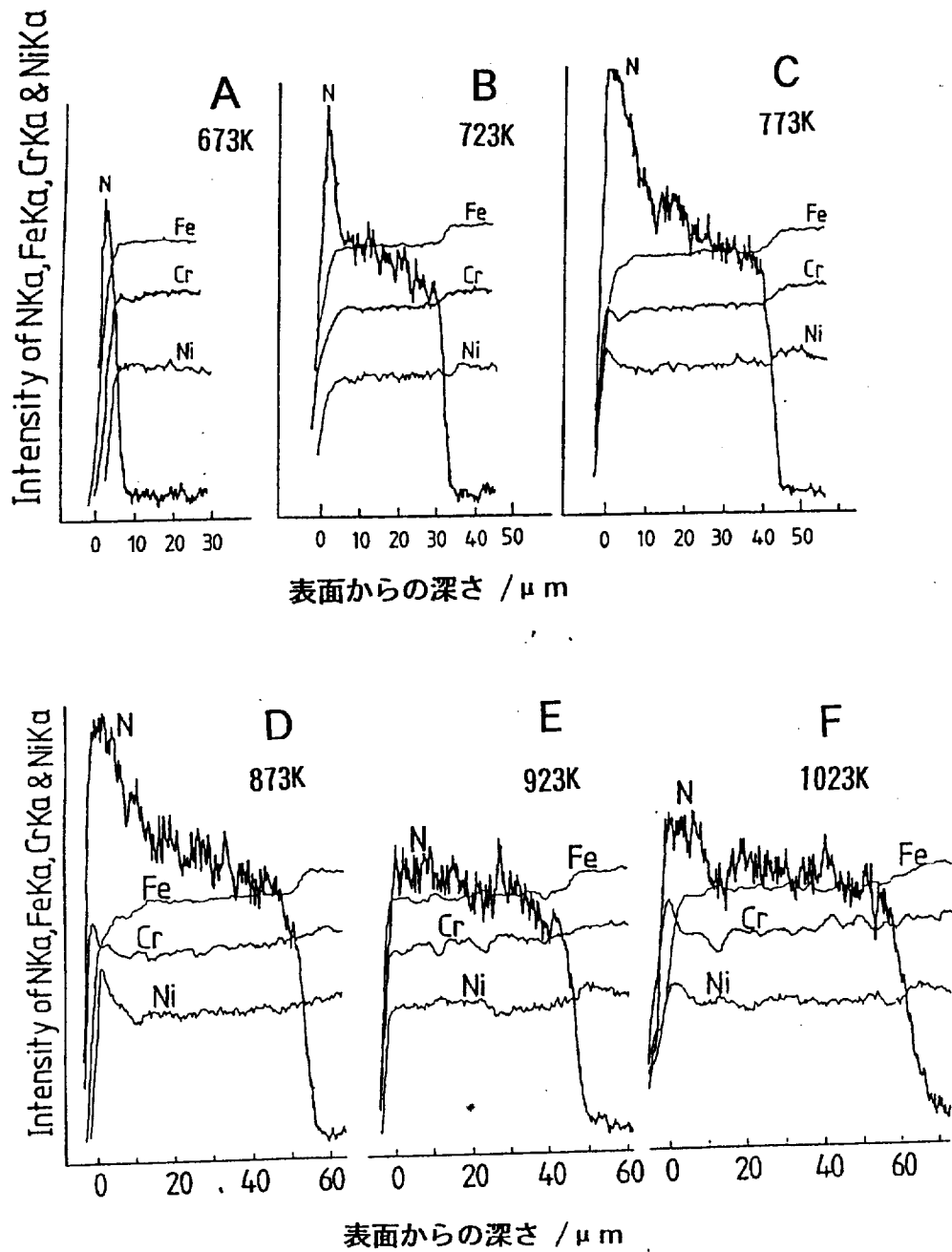


図2. 13 SUS304, 309および310各鋼の Crが完全に窒化物となり、Fe-Ni状態図上でフェライトが析出する各温度。



15KV

図2. 14 窒化層断面*のEPMA線分析結果

* 図2. 12の各温度のSUS304鋼

窒化時間：3.6ks 一定

化部（また、その逆）とが対応している点が特徴的である。またこの部分でNiも若干富化していることから、Cr窒化物形成と成長過程においてFeとNiが排除され、その周辺にこれら両元素が富化したものと考えられる。窒化層のX線回折結果を後に示すが、この結果はFe-Ni系オーステナイトにCr窒化物が析出した窒化層素地を示唆している。

2. 3. 5 窒化層成長速度に対する温度の影響

2. 3. 5. 1 窒化速度の見掛け活性化エネルギー

図2. 4 A, Bおよび図2. 10において、放物線則に従っている部分に限れば(2. 7) および(2. 8) 式から $k_{\Delta M}$ および k_s を算出できる。図2. 15および16はそれぞれ $k_{\Delta M}$ および k_s のArrhenius・plotである。温度710~790 K間では両者とも直線を成し、この間の機構はArrhenius式を満足することを示している。図2. 15には窒化促進域および臨界減速域との区別を示した。

以上、図2. 15における713 K以上の直線の傾きから反応の活性化エネルギーを最小自乗法により求めると、約 $172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得る。また、図2. 16の k_s からは、約 $171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得る。これらの値は明らかに窒素の拡散に関係した数値であるが、窒化過程全体を含む総括的なものである。このため、これらの値を窒化層成長（窒化速度）の見掛け活性化エネルギーと呼び、 Q_{ap} で表す。これらの値は、 γ 鉄中における窒素拡散の活性化エネルギー（約 $168.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）[11]にきわめて近い。これは、図2. 11の説明ですでに触れたように上記の温度範囲での窒化過程がオーステナイト相内の窒素拡散により進むことを示唆している。

図2. 17は図2. 6 A, BおよびCに示したSUS304-78 (ST) の窒化データ(743~1073 K) から得られた $k_{\Delta M}$ のArrhenius・plotである。 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移が明らかに認められるがこの中間の値はこの解析には意味を持たない。この図においても T_{MAX} 以下の直線の傾きから求まる Q_{ap} は約 $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を与える。しかし、 T_{MIN} 以上の直線から求まる Q_{ap} はおおよそ $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。この値は、 α 鉄中の窒素拡散の活性化エネルギーに極めて近い[21]。この結果も γ - α 変態説とは全く逆である。すなわちこの説の論拠は、窒化速度の急減（ $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移の出現）は窒化層素地 γ 単相化が主張だからである。むしろ、上の結果は $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移以上において窒化層内にフェライトが形成したと考えられる。このフェライトについてはBillon とHendry が1073 Kで窒化したAISI316鋼の窒化層内部の透過電子顕微鏡観察で認めている[16]。しかし、これらの現象に対する検討は本論文以外の課題としたい。

以上、 $T_R - T_{\text{MAX}}$ 間における3通りの Q_{ap} の値は、SUS304鋼の窒化促進現象もオーステナイト相内の窒素拡散による過程であることを示している。

2. 3. 5. 2 Arrhenius・plot の湾曲

図2. 15および16における大きな特徴は、Arrhenius・plotの著しい湾曲である。図2. 15においては、図2. 16のグラフよりも明瞭な湾曲が認められる。この湾曲が上凸であることは、窒化層内の窒素拡散速度の温度依存性が温度上昇と共に低下する傾向

を示すものである。図2. 15の様に $k_{\Delta M}$ が温度と共に一定値に漸近する傾向は、 D_N がある一定の値に収斂することを暗示している。これはまた、拡散の $Q_{\Delta M}$ が温度上昇と共に小さくなり、ある臨界的な温度においてゼロになることを示唆している。この現象は、Fe-Cr-Ni 系合金固相内の窒素の拡散に関して観察された結果であるが、これと類似の現象がNb-H系合金の臨界点の極近くの現象（臨界減速）として報告されている[22]。Arrhenius・plotの直線性からのずれについては、鍵谷[23]、広田[24]および飯島[25]が多くの例を挙げて言及している。図2. 18 a-cは鍵谷が主に均一反応を実例にして呈した模式図であるが、図2. 15および16のような例はない。図2. 18 a、bおよびcは屈曲点(P)の上下において反応がそれぞれ異なった機構で進むことを示す。図2. 18 bのように下凸に折曲がる例はAlおよびVの自己拡散において知られている[25]。造膜反応としては、純鉄の酸化においてその速度定数がWüstite共析温度において同様の屈曲を示すことが著名な事実として知られているばかりで[26, 27]、拡散浸透現象においては過去に報告例がない。このような立場から、この現象を後の第7章において T_c に関する拡散との関係から考察を加える。

図2. 15および16におけるArrhenius・plotの湾曲を(2. 1)式、(2. 2)式の合金相内におけるクロム窒化物の生成反応から考えれば温度 T_c において両者の自由エネルギーは等しくなる。例えば一定濃度のCrとNを持つ固溶体が低温度側から T_c に近づくにしたがってNのCrに対する化学ポテンシャルはCr₂N生成とCrN生成との間で揺らぐようになるであろう。この現象を、A₁変態点直下における過冷オーステナイトのパーライト変態に対する十分な安定性（ $T_A T$ 曲線の変態開始線の遅れ）や融点および固溶度曲線直下の凝固および析出核の生成に対する安定性などと比べて考えれば、冶金学の歴史の中では親しい現象に類似していると考えられる。従来から研究されてきた速度過程においてArrhenius・plotが上凸に湾曲する例はごく少なく、わずかCoとNiの高温酸化において認められたのみである[27, 28]。

さて、いずれにしてもArrhenius・plotに屈曲があると言うことは、その温度を境に反応機構の変化があることを意味している。この屈曲を示す温度がオーステナイト系ステンレス鋼の窒化において、合金成分のうち最も窒素と親和力が強いCrの窒化物の T_c に近いと言う事実は興味深くかつ示唆に富んでいる。

2. 3. 6 光学顕微鏡組織

SUS304と316鋼の窒化層組織の温度による変化を図2. 19 a~eおよび図2. 20 a~e比較して示した。温度は723~823 K間、32.4 ks窒化である。前者は10%NaOH水溶液中に急冷（水冷と呼ぶ）、後者はNH₃中で炉端冷却（空冷と呼ぶ）したものである。両図のaは、 T_c より20 K高いが、まだ著しい窒化層成長は起きない領域の組織である。この窒化層は塩酸酸性のマーブル試薬に対し、母相よりむしろ腐食されがたく均質な白色の外観を呈している。この組織を特に「 γ_{SN} 相」と名付けて以後呼ぶことにする。 T_c 以下の窒化層も γ_{SN} 相であり、同様に腐食されにくい（図3. 11 A）。この γ_{SN} 相に対しては他にも注目した研究者も多く、本章の2. 4節において

それら諸研究者の報告を含めて詳述するが、ここでは、A I S I 3 1 6 鋼のプラズマ窒化において「この γ_{SN} 窒化層内には C r N 相は存在しない」と主張した Zhang と Bell の見解だけを紹介しておく [29]。

さて、先ず S U S 3 0 4 鋼の窒化層組織に注目する。図 2. 1 9 b ~ e は窒化促進域の組織である。同図 b の 7 4 8 K の窒化層は、a の白色の γ_{SN} 相内に細かい析出や粒界に沿った荒い析出物（以後、両者まとめた析出相として、P・P と呼ぶ）が生じている状態に見える。詳細に観察すると、最表面には黒色をした崩壊組織も認められる。さらに高い温度の 7 7 3 K の組織 c では、P・P の割合は増大し、窒化層の中央帯をほぼ占有するまでになる。一方、 γ_{SN} 相は表面下 1 0 ~ 1 5 μm 内に比較的体積密度高く残在している。この窒化層 c の先端部には、地金と接して白色の薄い層が観察されるが、この層はオーステナイト母相に窒素が固溶しているものであり、 γ_{SN} 相と異なる。後の X 線回折により明らかにされた。この窒化層 c の組織とこれと同温度処理の E P M A 分析結果（図 2. 1 4, プロフィル C）の対比において、組織 c の γ_{SN} 相（表面下 1 0 ~ 1 5 μm ）に相当する部分の窒素濃度が内部より著しく高いことが認められる。図 2. 1 9 d に示した 7 9 8 K の窒化層は、ますます厚く成長してはいるが最表面の割れ剥離などは観察されず、 γ_{SN} 相の割合は減少し表面直下に僅かに島状に認められるのみとなる。この γ_{SN} 相は、8 2 3 K の窒化層にはもはや明確には識別できなくなり、最表面に γ_{SN} 相とは外見上異なる極く薄い層（腐食のされ方が異なる）が均一に形成され残っているのみである。以上の観察から、P・P の増加と窒化促進とが並行して起こっていると認められる。また、この P・P は、 γ_{SN} 相内のあちこちで認められるので、この形成は γ_{SN} 相の一部の変態あるいは分解によって生じたものと推定され、著しい窒化層成長と γ_{SN} 相内の析出反応との間に密接な関連性をも示している。

図 2. 2 0 a ~ e は上の S U S 3 0 4 鋼と同条件において窒化した S U S 3 1 6 鋼の組織である。同温度で処理された両者の組織を比較すると γ_{SN} 相内における析出の様子は S U S 3 0 4 鋼よりも遥かに詳らかである。7 2 3 および 7 4 8 K の窒化層はその表面において激しい崩壊を起こしているが、 γ_{SN} 相内における析出相は光学的には観察されず、粒界が鋭角的に剥離されている。7 7 3 K の窒化層はさらに特徴的で、析出は結晶の特定面に沿って起きている様子が観察され、最表面において崩壊した結晶粒の中には黒色の析出相により縁取られたものも観察される。この形態は 7 9 8 K の窒化層内においても観察され、かつ、この温度とは異なるが図 2. 2 0 b の S U S 3 0 4 鋼内の析出の様子とよく似ていることが分かる。さらに 8 2 3 K 窒化の層内にも γ_{SN} 相の存在が明らかに認められ、S U S 3 0 4 鋼の図 2. 2 0 e とは異なった組織を呈した。以上、S U S 3 0 4 の水冷および 3 1 6 鋼の空冷のそれぞれの窒化組織を観察した。

さて、図 2. 2 1 は冷却速度が S U S 3 1 6 鋼の窒化組織に及ぼす影響を見たものである。同図の A シリーズは各温度で 3 2. 4 k/s 窒化後の水冷、B シリーズは徐冷、C シリーズは N H₃ 雰囲気中で炉冷したものの各組織である。A, B および C シリーズの比較から窒化層は白色の γ_{SN} 相の地に析出が起きた形態として観察される。冷却速度の遅い空冷 (B) と炉冷 (C) の組織には窒化層の激しい崩壊が観察され、特に 7 7 3 K 窒化後炉

冷した場合においてその傾向が激しい。この炉冷試料の表面近くの割れは結晶粒界に沿って破碎し、その部分が黒色の析出相の破碎塊で占められている様子が認められる。破碎塊の中には白色の γ_{SN} 相を内包しているものもある。この形態は793 K窒化後空冷の窒化層にも共通して観察される。しかし、水冷した試料の窒化層には最表面に僅かな黒色の破碎塊が認められるだけで、激しい崩壊は免れている。この層は粒界に沿った析出のほか、特定の結晶面に沿ったと思われる直線毛髪状の細かい析出物が観察される。この様に実際の窒化温度における組織は水冷試料のそれがより現実に近いものと推定される。通常窒化処理を含めて、熱処理後の冷却中に材料の割れ防止は、合金鋼の焼戻しを除き、緩やかな冷却が常識であるがこの場合それが当てはまらない。さらに高い温度の823 K窒化組織では γ_{SN} 相はいずれも窒化層表面近くに塊状を成して残って存在していることが分かる。この場合も炉冷窒化層は、粒界沿いに稲妻状の割れを起こしている。割れ発生の程度は水冷試料が最も低く観察される。

以上の観察から、両鋼種が示す T_{MAX} 以下における窒化促進は窒化層内の γ_{SN} 相からの析出を契機に起こり、高温ほどその層成長も著しくなると言える。しかし、この層成長は動的過程であり、かつ一度析出した析出物がこの過程に対し何らかの作用を働かすということは一般的には考えられない。例えば、図2. 19 cのように窒化層の中央部に厚い帯状をなす部分で、果してどんな機作が働くかは疑問である。この窒化層が表面から、最表面の黒色組織/ γ_{SN} 相/厚い帯状P・P/拡散層/合金母層の順の構造をしているので、そこに窒化を促進させる機構を考えるとおそらく黒色組織/ γ_{SN} 相の界面、 γ_{SN} 相/帯状析出相の界面付近あるいは γ_{SN} 相内のいずれかと推定するのが自然であろう。

さて、次に $T_{MAX-MIN}$ 遷移前後におけるSUS304鋼の窒化層組織の変化を図2. 22 a～dに示した。 $T_{MAX-MIN}$ 遷移と対応して窒化層厚さの増減と同時に、この遷移の上下の温度では窒化層組織にも若干の違いが認められる。温度 T_{MAX} 以下の窒化層、図2. 22 aとbには、厚い窒化層と合金母相との間に薄い拡散層が形成されており、この拡散層は図2. 19 c～eにも認められることから、窒化が促進される温度範囲において現れる特徴のひとつと見られる。一方、 T_{MIN} 以上で窒化された図2. 22 cとdにはこの拡散層は光学顕微鏡観察では認められない。また、これらの窒化層内には表面に平行する黒い筋状の析出物が多数観察される点である。この析出物はより高温の同図dにおいてさらに明瞭になっている。これに類似し明白な周期性を示す析出反応の例として、銅合金の内部酸化[30]が著名であるが、22%Cr-5.5%Al耐熱鋼の硫化層[31]および9%Cr鋼の高温酸化層[32]内にもLiesegang縞として観察されている。窒化組織では本間と谷がAISI682合金の窒化層に明瞭なこの縞を報告している[33]。Liesegang現象は、反応物質の拡散速度や過飽和度などが関係する言われ[34]、SUS304鋼の窒化においても図2. 17のごとく $T_{MAX-MIN}$ 遷移の上下の温度域では窒素の拡散機構が明らかに違っていることがこの原因であろう。また、図2. 14の線分析プロフィールE、Fに見られる金属元素の易動度の変化も窒化層組織に影響を与えたと考えられる。

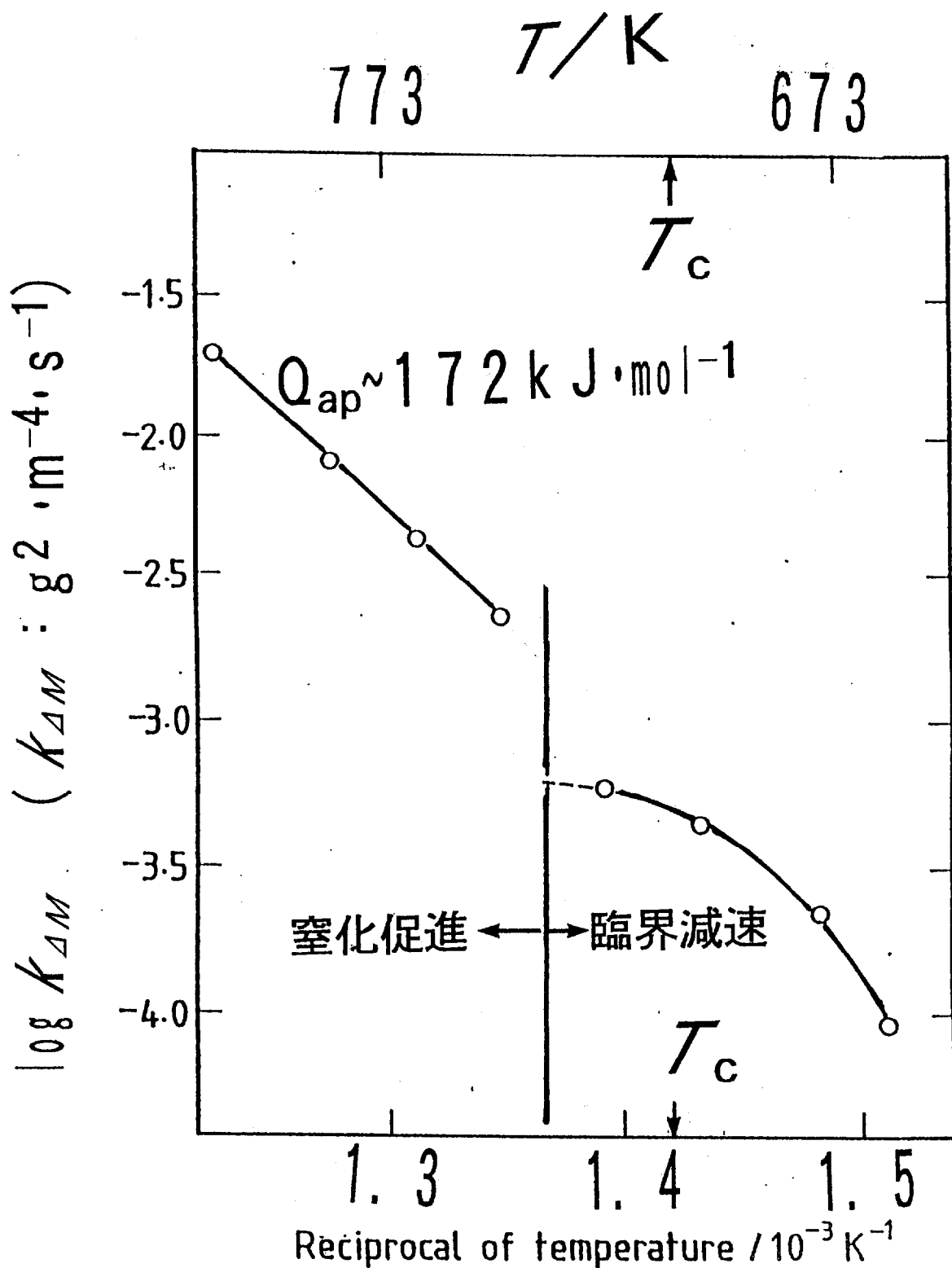


図2. 15 $K_{\Delta M}$ のアレニウス・プロット

供試材: SUS304鋼箔 (図2. 4のデータ)

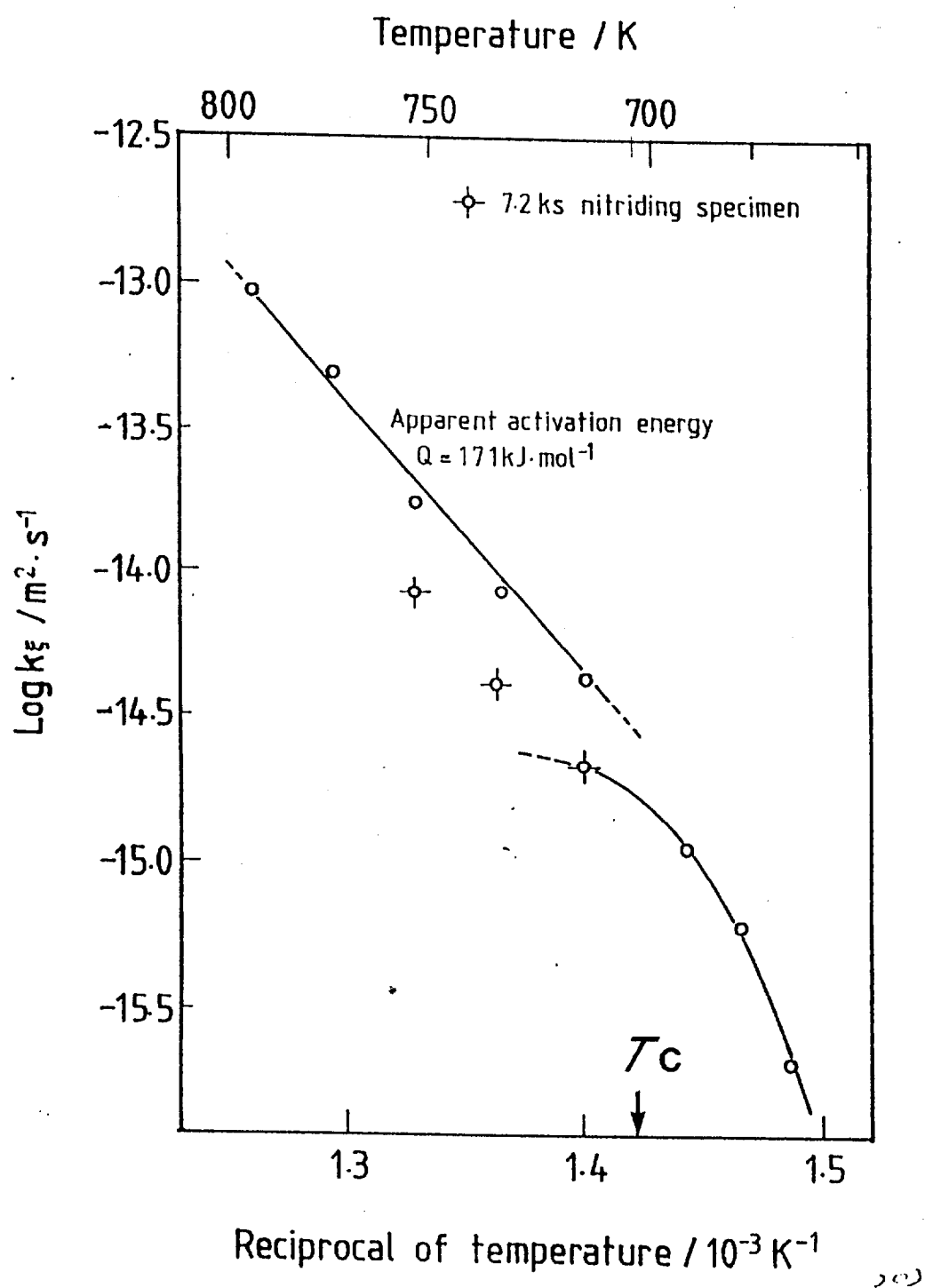


図2. 16 k_{ξ} のArrhenius Plot
 (図2. 9のデータから) .

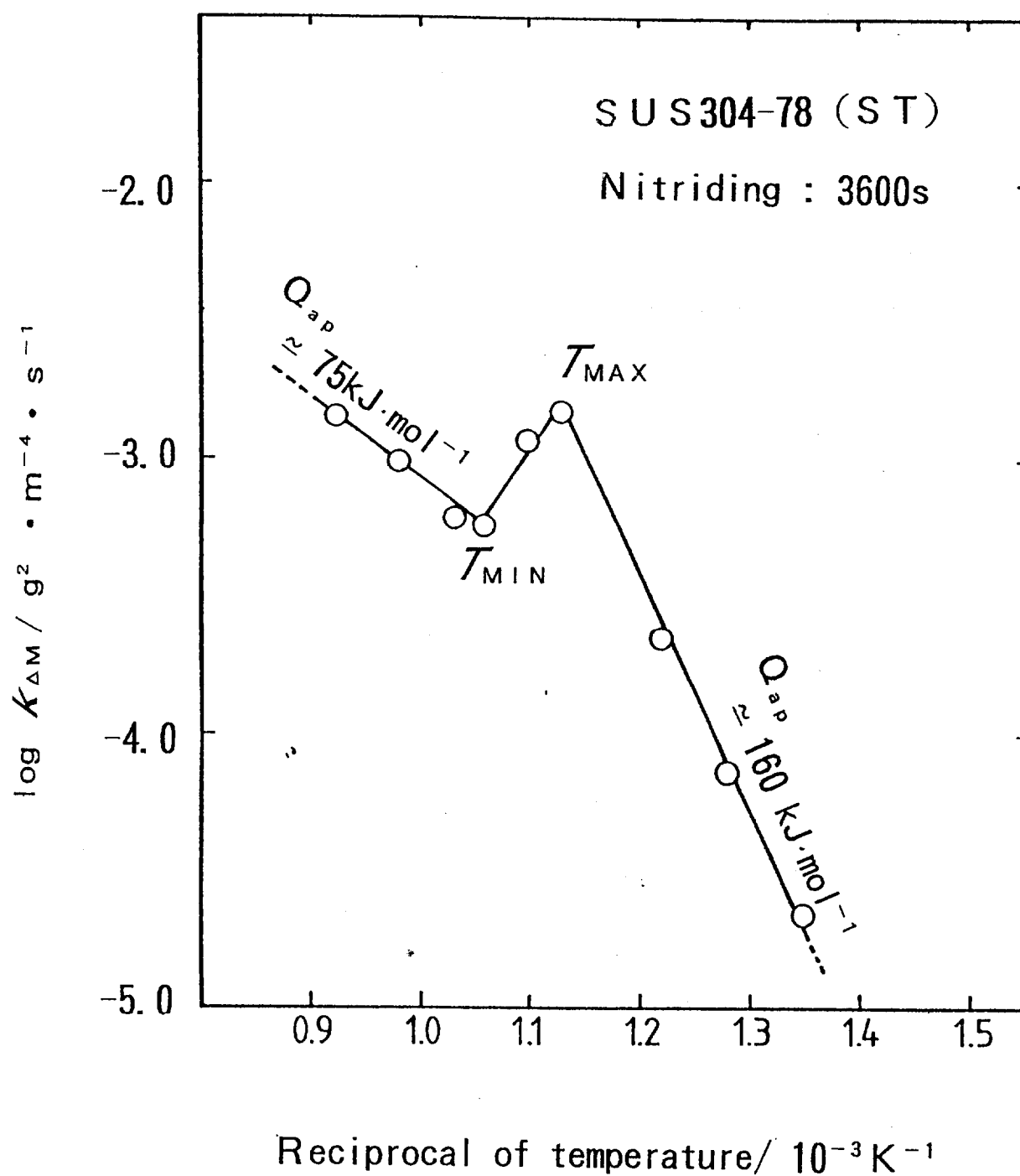


図2. 17 $T_{MAX} T_{MIN}$ 遷移の上下における k_{AM} のアレニウス・プロット

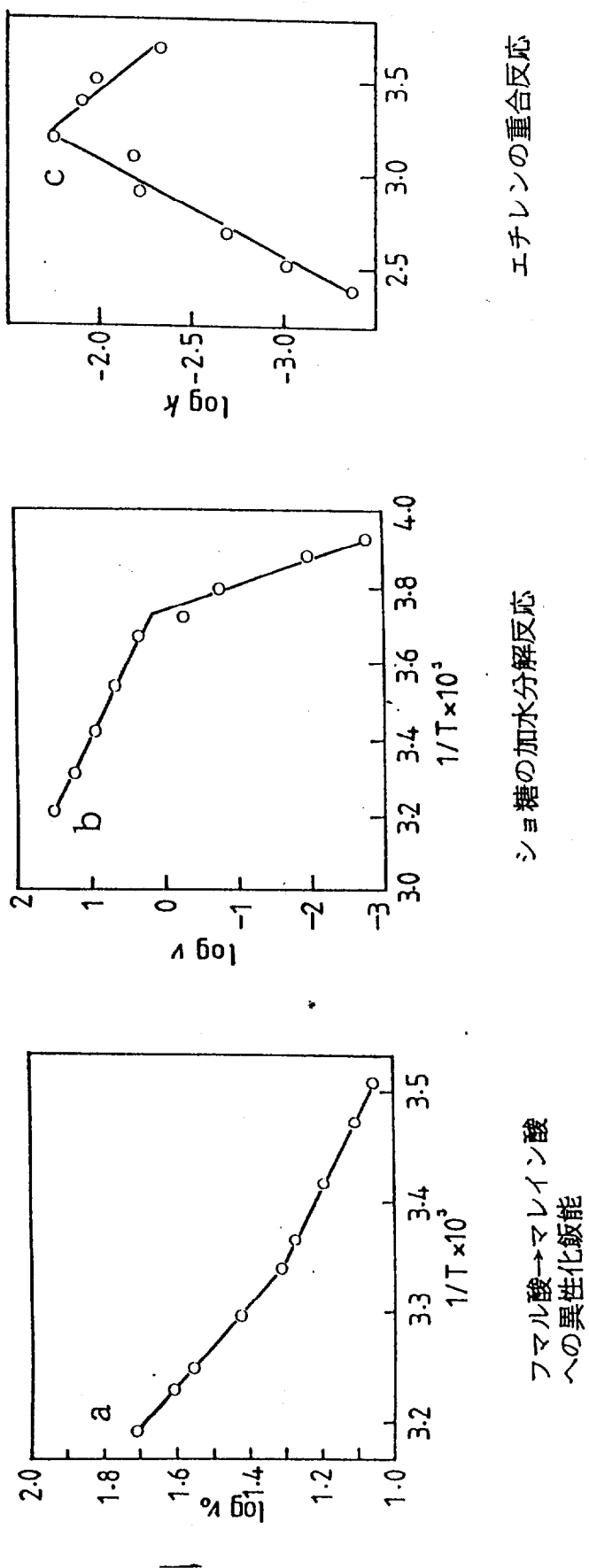


図 2. 18 アレニウス・プロットに屈曲が生ずる反応の例 [20]

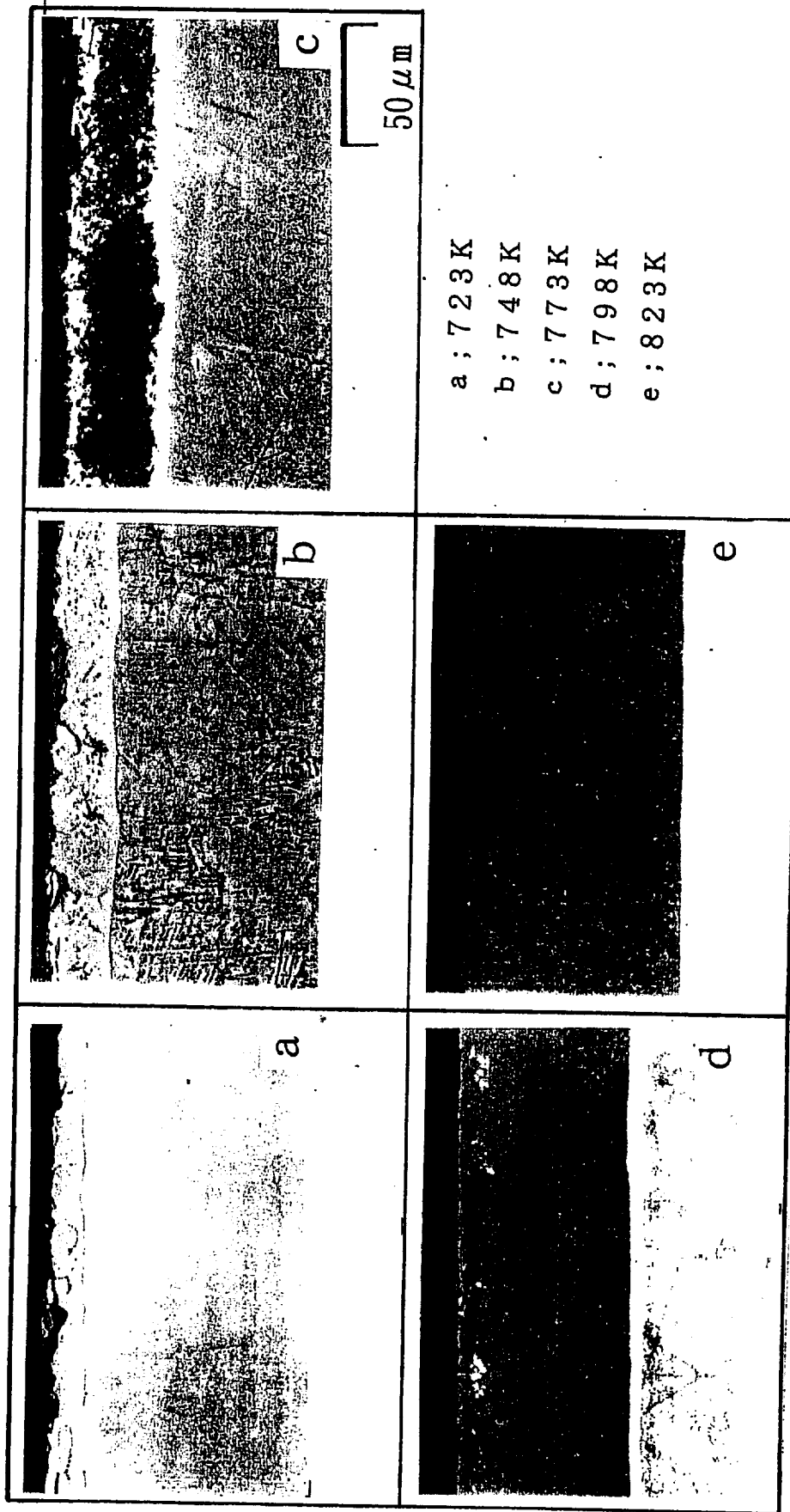


図2. 19 SUS304-78鋼の窒化層の光学顕微鏡組織

窒化時間 ; 32. 4 k s. (窒化後水冷)

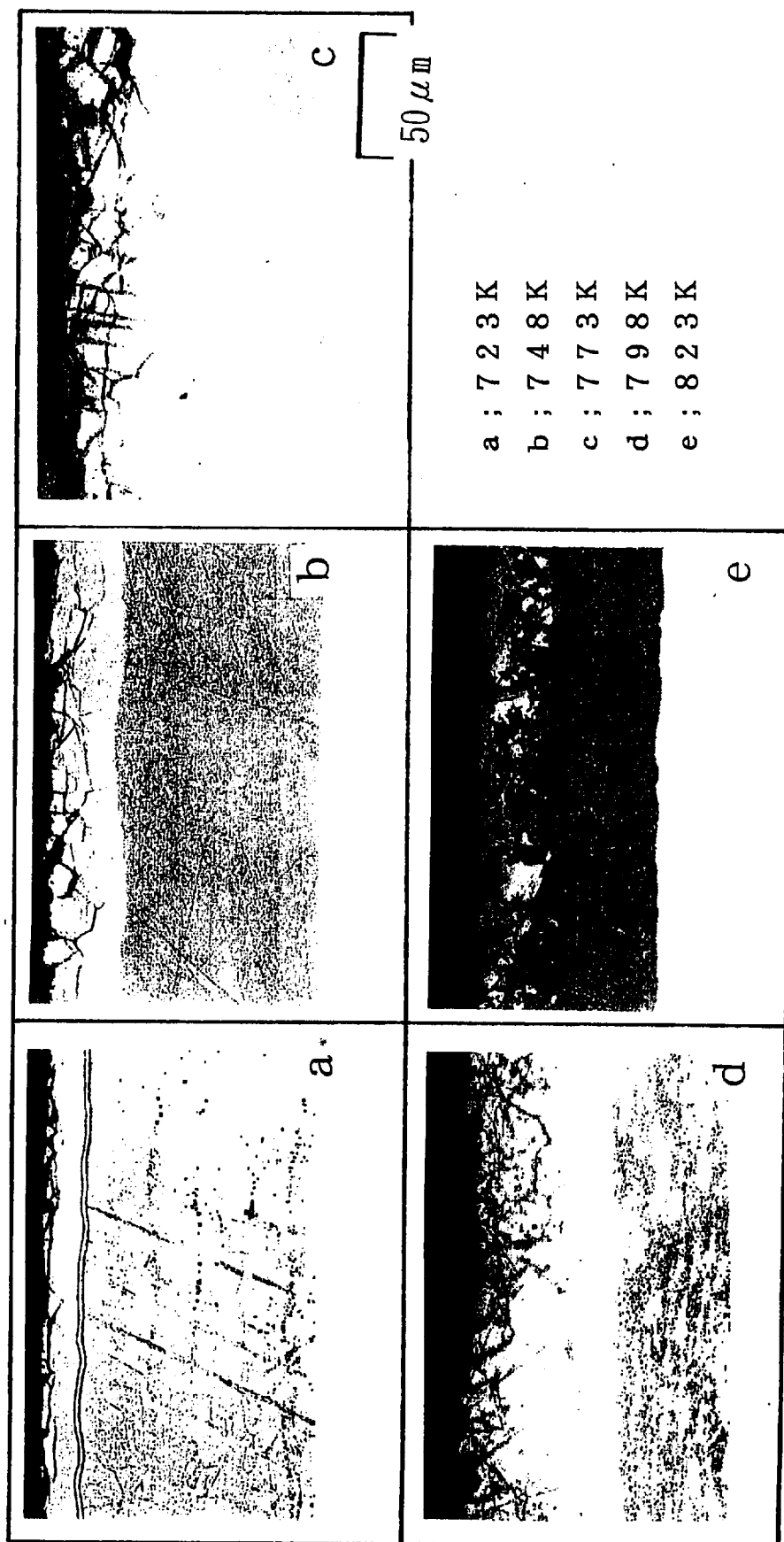


図2. 20 SUS316-77鋼の窒化層の光学顕微鏡組織
窒化時間 ; 32. 4 k s. (窒化後空冷)

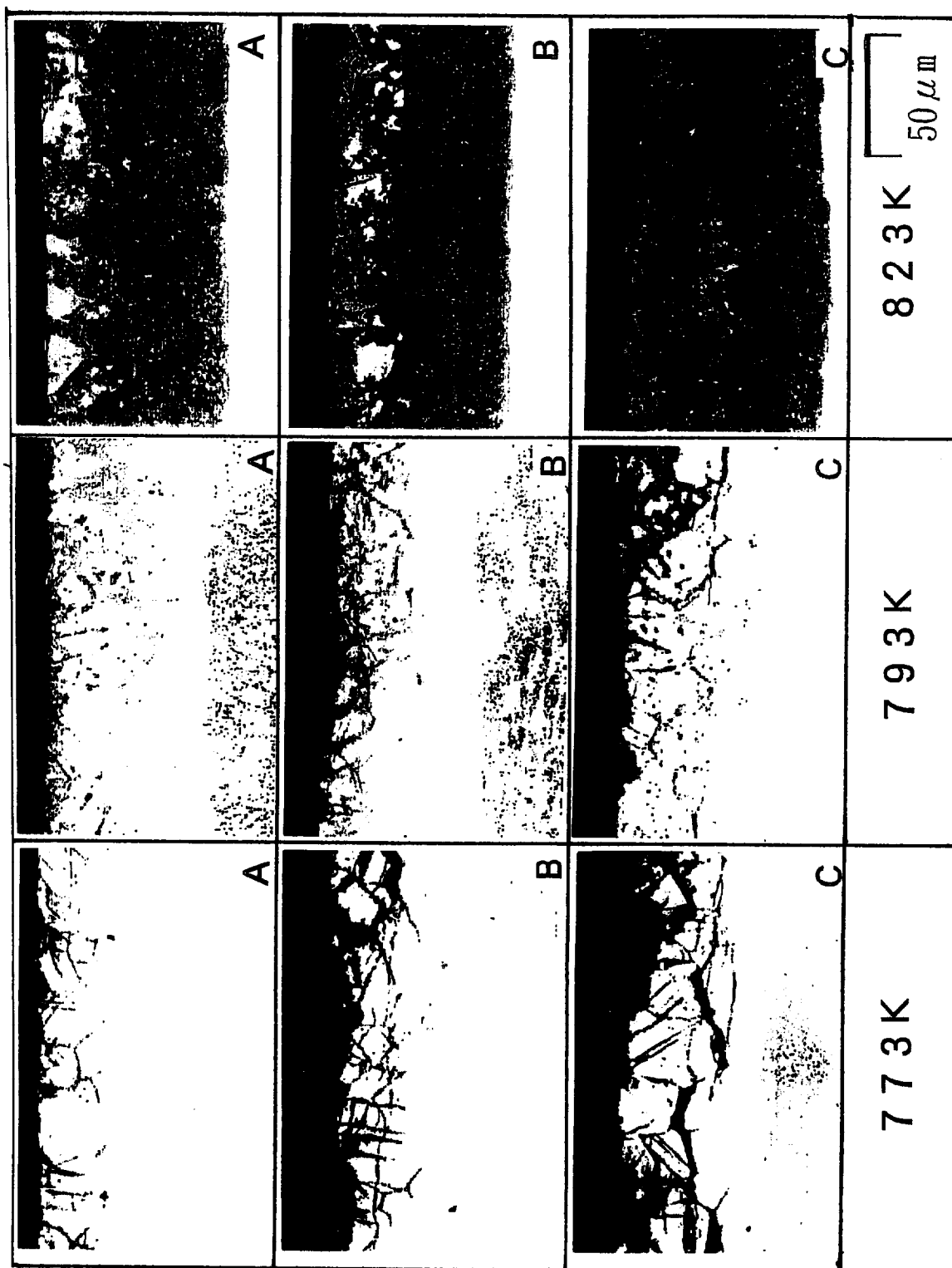


図2. 21 SUS316鋼の窒化層組織におよぼす冷却速度の影響

773K-823K, 32.4ks窒化後, A ; 水冷、B ; 空冷、C ; 炉冷

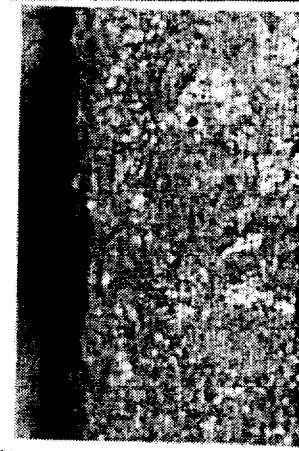
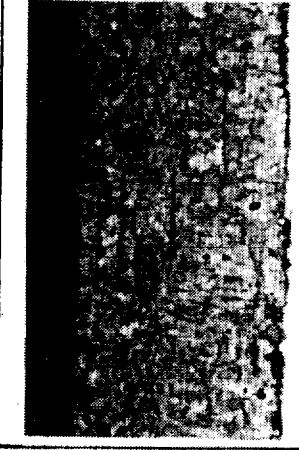
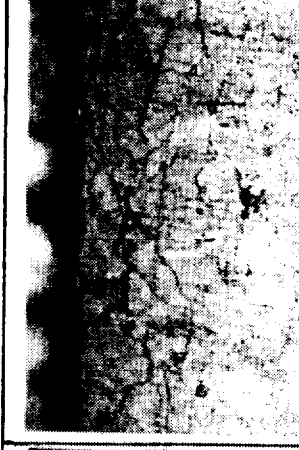
			
(a) 823 K	(b) 873 K (T_{MAX})	(c) 923 K (T_{MIN})	(d) 1023 K

図2. 22 SUS304鋼 (As-rolled)の $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移上下
 における酸化層の光学顕微鏡組織 (25.2ks酸化)

2. 3. 7 窒化層表面および内部のX線回折

図2. 23 a~dおよび図2. 24 e~iに、各温度で窒化したSUS304鋼表面からのX線回折図形を比較して示した。窒化時間は前者が7.2ks、後者が3.6ksである。それぞれのX線回折条件は図中に示した通りである。図2. 23 a~cには、母相のオーステナイト回折線の低角度側に $\chi_1 \sim \chi_4$ と印した面心構造と見られる回折線が認められる。図2. 23 aは、693K窒化表面からのパターンであり、この温度は図2. 15および16のArrhenius・plotの湾曲範囲にある。この回折図形にはオーステナイト(γ)のピークが検出される以外、 $\chi_1 \sim \chi_4$ は、Cr₂N、CrNおよび γ' -Fe₄Nにも相当しない未知のピークである。図2. 23 cは733Kの窒化表面からのパターンである。CrNと γ' -Fe₄Nが検出され、 χ_4 のみ残って観察されている。窒化層組織(図2. 19 b)との比較から、この窒化層は γ_{SN} 相であり、その中にP・Pが存在している状態である。従って、 $\chi_1 \sim \chi_4$ までのピークが γ_{SN} 相のピークと同定される。このP・Pもまた、CrNと γ' -Fe₄Nであると回折図形から同定される。図2. 23 dにおいては $\chi_1 \sim \chi_4$ は消滅している。

以上のデータから、図2. 23 a中の $\chi_1 \sim \chi_4$ ピークは T_c 以下の γ_{SN} 相からのものであり、同図bとcのそれは、 T_R 以上の窒化層表面下に形成された γ_{SN} 相からの回折と考えられる。これらの回折線の半値幅は非常に広がっており、歪みの高い構造をしている。特に(220)面においてそれは甚だしい。また、(111)、(200)および(220)各面の回折線は温度の上昇と共に弱くなっているが(311)面のそれは逆に強まっていく特徴を示している。表2. 3は、温度713Kの図形の γ_{SN} 相の指数付けである。これによると、この温度において形成された γ_{SN} 相は格子定数約0.391nmの面心構造をしていると推定されるが、面心正方晶との報告もある[36]。また、表2. 4は、 γ_{SN} 相の格子定数の温度依存性を(311)回折線を基準にして計算した結果である。格子定数は窒化温度の上昇とともに増大するが、一方、その生成は組織観察と $\chi_1 \sim \chi_4$ 強度の変化から見て相対的に減少する傾向にある。また、773Kでは、 γ_{SN} 相はX線回折図形上では認識できなくなった。これは、図2. 19 a~dの組織と対照するとその関連

表2. 3 SUS304鋼窒化表面に形成した γ_{SN} 相の指数付け
窒化温度 713K, 窒化時間 25.2ks. λ (CoK α) = 0.17902nm

回折ビーム No.	2θ	$\sin^2 \theta$	$S =$ ($h^2 + k^2 + l^2$)	$\frac{\sin^2 \theta}{S}$	格子定数 (a_0 /nm)	ミラー指数 (hkl)
1	47.5	0.1622	3	0.0541	0.3848	(111)
2	53.6	0.2033	4	0.0508	0.3971	(200)
3	80.8	0.4201	8	0.0525	0.3907	(220)
4	98.6	0.5748	11	0.0523	0.3914	(311)

表2. 4 窒化温度による γ_{SN} 相の格子定数の変化
試験片 S U S 304 鋼、窒化時間 25.2ks.
 $\lambda (\text{Co K}\alpha) = 0.17902\text{nm}$

窒化温度 (K)	回折格子面 (hkl)	回折角 $2\theta / \text{deg}$	格子定数 (a_0 / nm)
693	(311)	98.9	0.3907
713	"	98.6	0.3914
733	"	98.2	0.3928

が理解できる。このような窒化温度と各相の形成傾向は他の相についても認められ、CrN相は、温度上昇と共にその量が増し、733Kにおいては、(111)面が強く配向してあらわれる特徴を示した。 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相は773K窒化の図形に初めて現れ、この窒化表面は、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ とCrN両相により成ると認められる。この結果から、 T_R 以上において形成された γ_{SN} 相は、窒化過程に窒化層内部において分解し、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ およびCrN両相を生成したと考えられる。

さて、次に $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移にまたがった温度で窒化したSUS304鋼表面からの回折パターン、図2. 24e~iの比較である。図中のfは、873K窒化表面からの図形であるので、ほぼ T_{MAX} における結果と見てよい。これより低い温度でのeの図形を含めて、両図形からは $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ とCrN両相が認められる。図2. 23の結果と併せて、 $T_R \sim T_{\text{MAX}}$ 間の温度範囲では窒化層表面下にはこの両相が形成されると認められる。さらに、窒化温度とこれら各相の消長を見ると、CrN相は823~1023Kの全温度域、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相は823~923K(T_{MIN})間およびオーステナイト相は973~1023K間に明瞭に認められる。ただ、1023Kの図形の場合、CrN(200)面とオーステナイト(111)面との回折線が重なり両者を判別しにくい、この温度における両相の存在は、CrN(111)およびオーステナイト(200)両面の回折線から確認できる。以上、図2. 24e~iにおける各相の消長で最も顕著な特徴は、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相の消失とオーステナイト相の出現である。図2. 12および17を対照すれば $T_{\text{MAX-MIN}}$ を境にこの両相が入れ代わると考えられる。これは、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化挙動を理解する上で重要な因子の一つである。詳しい議論は後の考察で行う。

図2. 25は、図2. 19eと同一試験片の窒化層内部を表面から磨きだして測定したX線回折図形群である。表面は $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ とCrNの両相から成っている。CrNは表面か60 μm まで明らかに認められ、窒化層全面に存在していることが分かる。一方、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ は、表面下5 μm までは明瞭に検出され、20 μm でも痕跡を残している。この5 μm 前後は図2. 19eの最表面の極薄い層に相当する。この温度が窒化促進温度域にあることから、X線回折および検鏡でも γ_{SN} 相は観察されなかったが、

窒化過程中この表面下10 μm 程度にこの相が存在し、冷却過程でこれら両相に変化したとも考えられる。また、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相には規則格子としての諸回折線が検出されないで、窒素はランダムに固溶していると見られる。オーステナイト相は $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相と入れ替わるように表面下30 μm より徐々に強く検出され、80 μm において地金の中に成っている。表面下60 μm の図形にはCrNとブロードなオーステナイトのピークが認められる。この60~80 μm の間でCrNが消失していることから、このブロードなオーステナイトピークは地金オーステナイトに窒素が固溶した相と認められる。

以上の結果から、823Kで32.4ks窒化後、常温に持ち来したSUS304鋼の窒化層の内部構造は表面から約20 μm は $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ とCrN、約20 μm を越えた深さでは窒素を固溶したオーステナイトとCrNの構造と認められる。

2. 4 実験結果 II γ_{SN} 相の特徴と性質

本章前半において、オーステナイト系ステンレス鋼の特異な窒化挙動の全体的な把握を目的として T_c 以下から1073Kの温度範囲の窒化実験を行ってきた。その中で著しい窒化促進挙動を理解するためには T_c 以下から T_{MAX} (約873K)の温度域内で形成される γ_{SN} 相についての知見が重要であることが認識された。 T_R 以下における γ_{SN} 窒化層の成長挙動については第7章において詳述する。その際の議論のためにも、本節において γ_{SN} 相の形成と特徴について検討し、窒化層の促進的成長を理解する足掛かりとする。

表2. 5は実験結果Iのまとめである。各温度で窒化したSUS304鋼について検鏡およびX線回折から判定した各相の確認と窒化挙動を対照した表である。 γ_{SN} 相は検鏡結果からは、 $T_c \sim 798\text{K}$ 間の窒化層に確認され、X線回折からは733Kまで明瞭に認められた。EPMA線分析結果から γ_{SN} 相は窒素濃が著しく高いと予想され、X線回折

表2. 5 実験結果とSUS304鋼の種々の窒化挙動との対照

窒化温度 (K)	検鏡によって確認された組織			X線回折によって検出された相				種々の現象
	γ_{SN}	析出相	拡散層	γ_{SN}	CrN	γ'	オーステナイト	
683	◎							アレニウス・プロット 上凸を示す温度範囲 T_c
693				S			S	
713	◎	*	*	S	w		w	
733				S	S		w	窒化速度が著しく 促進される温度範囲 T_{MAX} T_{MIN}
753	◎	○	*					
773	◎	◎	*		S	S		
798	○	◎	*					
823		◎	*		S	S		
873		◎	*		S	S		
923		◎			S	VS		
973		◎			S		S	
1023		◎			S		S	窒化層内のN勾配が 平らになる。

◎：窒化層全体或いは大部分占有、○：半分程度、*：微少。
VS：非常に強い回折を示す、V：強い、w：弱い。

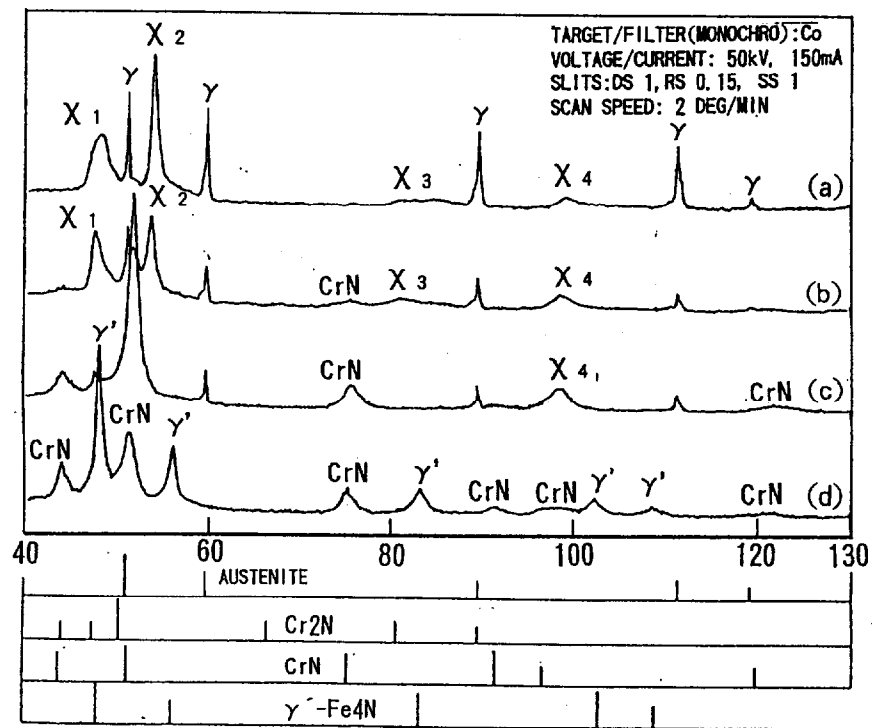


図2. 23 SUS 304 鋼の窒化表面からのX線回折図形
窒化温度 (a)693K, (b)713K, (c)733K, (d)773K.
窒化時間 7.2ks (空冷)

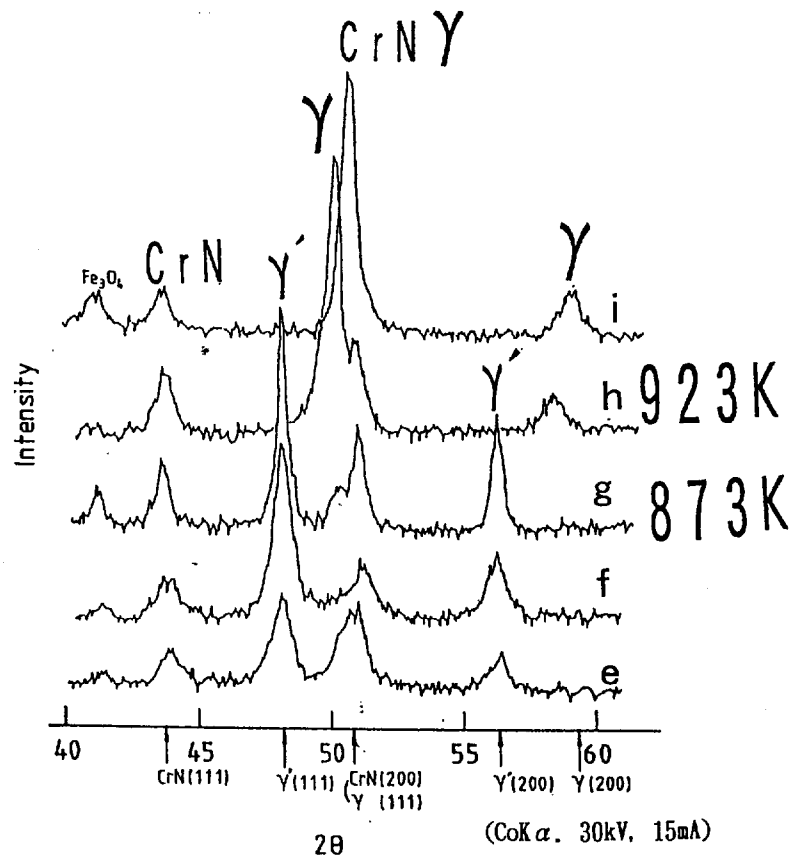


図2. 24 $T_{MAX-MIN}$ 遷移の上下のSUS 304 鋼 (As rolled) 窒化層表面
からのX線回折図形 3.6ks 窒化
(f)823K, (g)873K, (h) 923K, (i)973K, (j)1023K.

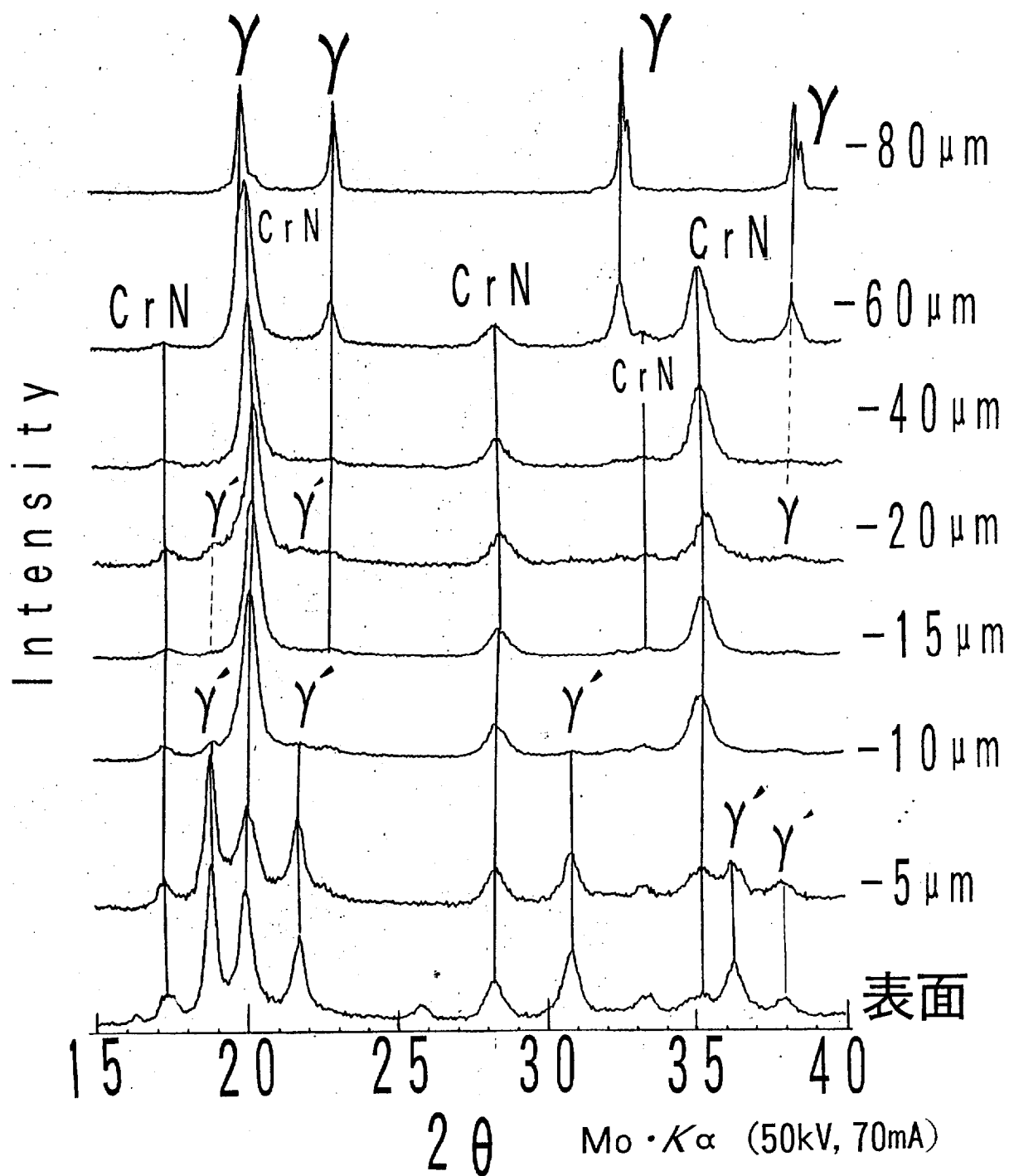


図2. 25 SUS 304 窒化層内部のX線構造解析
 窒化条件：823 K, 32.4 ks.
 (図2. 19 e と同一試験片)

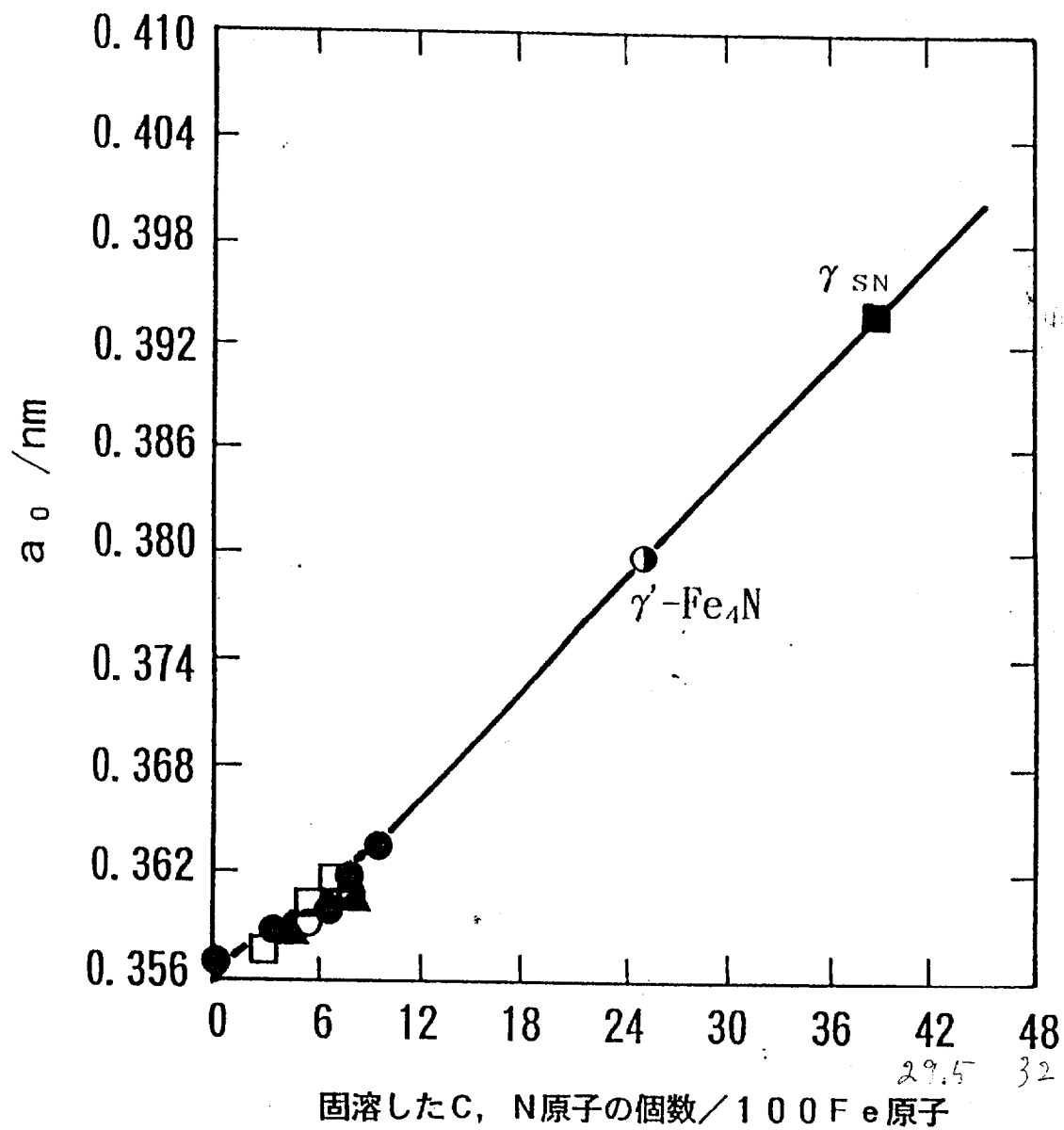


図2. 26 オーステナイトの格子定数 v s. 固溶原子の数

図形から面心構造を成していることが分かった。立方晶として構造解析すると格子定数は約0.3907 nm (693 K)を得た。また、713 Kで0.3914 nm、733 Kで0.3928 nmとなり、温度が高いほど格子定数は大きな値を得た。図2.26はオーステナイト格子定数と固溶炭素（窒素）原子数の関係図である。低濃度側のデータは非常に多くの研究者によって報告されており、信頼性も高い[39-42]。さらにオーステナイトの規則格子とされる γ -Fe₄N相の窒素含有量は約20原子% Nであるので、低温領域のデータと結ぶと良い直線性がある。この関係が高窒素濃度域に外挿できれば、 γ_{SN} 相の格子定数は約28原子% Nを与える。ここで図2.14のEPMA分析のN K α が温度と共に強まる傾向を考慮すると、733 K以上の γ_{SN} は28原子%以上の窒素を含む可能性が高い。以上が実験結果Iから引き出される γ_{SN} 相についての内容である。

以下、 γ_{SN} 相の窒素含有量の測定を含めその特徴と性質を検討した結果を付け加える。

2.4.1 γ_{SN} 相の窒素濃度

2.4.1.1 化学分析

図2.27は厚さ15 μ mのSUS304鋼箔の窒化飽和過程を調べた図である。673-713 K窒化の場合、両面からの窒化により約40 ksではば飽和に到達する。同図右側の質量ならびに原子%換算補助軸から大体の窒化量が分かる。窒化飽和値は温度が高いほど高濃度であることが示された。図2.26をもとに各温度で十分な時間窒化した試料の窒素含有量を化学分析により定量した。分析はJIS G 1228法で行なった。この方法で分析される窒素は塩酸処理後の濾液中窒素（各鉄窒化物、Cr₂N、固溶窒素）および不溶解残滓中の窒素（本実験の場合、CrN）とに別けて分析される。それらの分析結果を図2.28に示した。窒化量は温度と共に直線的に増加する傾向を示した。分析されたCrNも温度とともに増加しているが、その増加傾向は塩酸可溶性物質の総量のそれよりは低い。673 Kおよび693 KはT_c以下であるので十分な γ_{SN} 窒化層の分析値として扱える。これらの結果から見ると、塩酸処理した残滓の中にはCrNが含まれていたことになる。また、濾液中の窒素成分に関しては、 γ_{SN} 相が著しく高窒素濃度の固溶体であるとしても、Cr₂Nおよび鉄窒化物などのいずれの物質からの窒素が主であるかは一概に判定できない。また、CrNの窒素に関しても、光学顕微鏡では検出できない微小結晶として実際に存在していたものが塩酸に溶けずに残ったものか、あるいは格子中のCr中心に引き寄せられた（Cr・N_x クラスター）状態であったものが塩酸処理の過程でCrNとして結合して残滓中に残ったのかは分からない。いずれにせよ713 Kでは30原子%を越える窒素量が定量された。表2.6に以上の結果を整理して示した。

表2.6 SUS304鋼の低温窒化層の飽和固溶窒素量と窒化温度の関係

窒化温度/K	窒素含有量 (原子%)	
	質量増加量測定法	化学分析法 (JIS1228法)
673	23.6	23.8
693	26.1	28.1
713	28.5	32.0

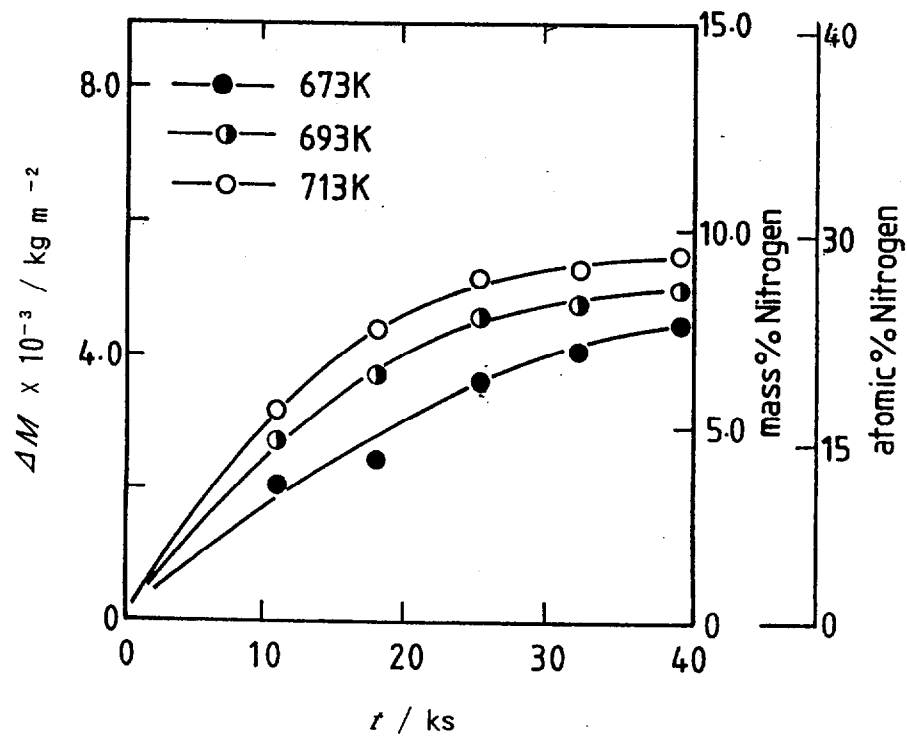


図2. 27 SUS304鋼箔 (15 μm)窒化飽和到達曲線

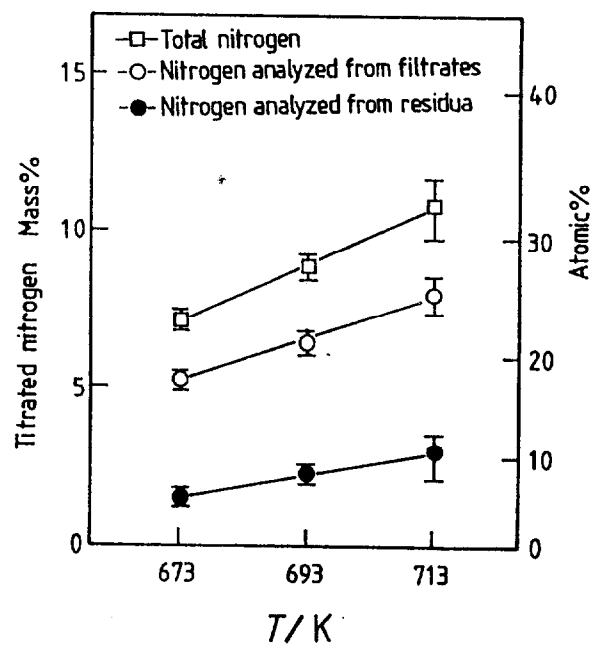


図2. 28 窒化SUS304鋼箔 (15 μm)の分析窒素量と窒化温度の関係.

窒化時間 ; 39.6ks.

2. 4. 1. 2 EPMAによる定量分析

窒素濃度基準物質として、純鉄を NH_4 中で窒化して(823 K、86.4 ks) $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ を準備した。図2. 29がそのX線回折図形である。若干不明のピークもあるが明らかに $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 相の形成が認められ、 $\epsilon\text{-Fe}_{3-2}\text{N}$ 相も混在している。図2. 30は図2. 19 aと同等の試験片の窒化層のNK α を $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ のそれと全く同じ分析条件で比較したものである。両者のNK α 強度はほとんど一致し、 γ_{SN} 相内の窒素含有量が約33原子%に相当することが確認された。この結果は、図2. 26の窒素含有量と格子定数との関係の信憑性を新たに与えてもいる。

2. 4. 1. 3 X線回折

i 窒化時間と表面固溶窒素濃度

T_R 以下では γ_{SN} 窒化層の成長が極めて遅いことが分かっている。また、693 K、7.2 ks 窒化のSUS304鋼表面からX線回折では γ_{SN} 相のみ検出された。しかし、十分低温でかつ十分長い時間窒化した場合については調べられてはいない。図2. 31 a~cはSUS304-78鋼を643 Kにおいて108 ks、216 kおよび360 ks 窒化した表面のX線回折図形である。図2. 31 aは108 k窒化のプロファイルである。窒化層が薄いため母相オーステナイトの回折線が検出されているほかに、半値幅の拡大した γ_{SN} 相が明瞭に認められる。窒化時間が216 kおよび360 ksの図2. 31 bとcには Cr_2N が検出されている。これは結晶粒界の反応により形成されたものと推定される。 γ_{SN} 相の回折ピークは時間と共に強かつ鋭くなり、回折ピーク群の 2θ 角は低角度側に僅かにシフトしている。つまり、格子定数は窒化時間と共に膨張していることが示されている。格子定数からの窒素固溶量評価が上の2. 4. 1. 2から妥当であると認められるので、図2. 26を基に(311)面の格子定数から概算される窒素濃度を表2. 7に示した。643 K、360 ks 窒化で約28原子%の表面窒素濃度である。

表2. 7 SUS304鋼の低温窒化層の窒素固溶量の窒化時間の関係

窒化温度：643 K	格子定数/nm (311面)	窒素固溶量/原子% (図2. 26より)
窒化時間/ks		
108	0.3869	~25
216	0.3910	~27
360	0.3922	~28

ii 窒化温度と表面固溶窒素濃度

図2. 32は平均粒径50 μm のSUS304鋼粉末を窒化時間18.0 ks一定とし、 T_c 以下643 K-688 Kで窒化したもののX線回折図形である。窒化時間が短い故かピーク群の錯綜はあまり目立たない。図2. 32のプロファイルaは明らかにオーステナイトのピークから低角度側にシフトした極めて半値幅の広い γ_{SN} 相の回折線が認められ

る。温度と共に各面の回折角度は低角度側は僅かずつシフトし格子定数が大きく、かつピークの半値幅も狭くなり格子の歪みは緩和されている。643 Kと658 Kでは γ_{SN} 相の(311)と(222)両面は分離されてないが673 K以上では明らかに分離して検出されている。このため(220)面の回折角度を基準に格子定数を計算した結果を表2. 8に示した。673 K以上で窒素約30原子%の γ_{SN} 窒化層が形成された。

表2. 8 SUS304鋼粉末の低温窒化層(γ_{SN} 相)の格子定数と窒化温度との関係

窒化時間: 18 ks	格子定数/nm (200) 面	窒素固溶量/原子%
窒化温度/K		
643	0.3876	~25
658	0.3953	~29
673	0.3979	~30
688	0.3979	~30

iii γ_{SN} 窒化層内部のX線構造解析

図2. 33 a~eは T_c 以下の658 Kにおいて360 ks窒化したSUS304-78鋼の γ_{SN} 窒化層表面を約10 μm ずつ電解研磨して現した面のX線回折図形である。電解液は(60% H_3PO_4 1 m³) + (寒天20 kg) + (NaOH 10 kg)の割合の溶液を約343 Kに加熱し、寒天を完全に加熱溶解した後、323 Kで用いた。電流密度は10 kA $\cdot$ m⁻²である。同図aは表面からの回折図形である。粉体の回折図形(図2. 32 a)と比べて、長時間処理のためか回折ピークが錯綜しており、各ピークの幅も狭く鋭い形を呈している。プロフィールaには γ_{SN} 相の他、 Cr_2N 相が明瞭に、また γ' -(Fe, M)₄N相らしきピークも認められる。プロフィールbとcにこの傾向がまだ強く残っていることから、この両相は粒界析出あるいは表面割れなどの箇所に生じたものと推察される。表面下30 μm の研磨面のプロフィールdで初めて図2. 32 cとよく似た回折図形となる。この深さで母相オーステナイトが認められ Cr_2N の回折は残るもののほとんど γ_{SN} 相のみになる。40 μm の深さでも同様であるが母相オーステナイトの回折は当然強い。これら各深さの研磨面から得られた図形から窒素濃度を調べた結果を表2. 9に示した。最表面の γ_{SN} 相は約31原子%Nを呈し、内部へ緩い濃度勾配で深さ40 μm において約26原子%Nを示した。

表2. 9 γ_{SN} 窒化層内の格子定数測定から見積もった窒素濃度分布

窒化深さ	2 θ	$\sin^2 \theta$ (311) 面	$\lambda^2 / 4 a_0^2$ ($\times 10^{-3}$)	格子定数 a_0 /nm	窒素濃度 : 原子%
窒化表面	34.25	0.0867 ₀	7.882	0.399 ₄	~31
10 μm	34.30	0.0869 ₅	7.905	0.398 ₉	~30
20 μm	34.40	0.0874 ₄	7.949	0.397 ₇	~28
30 μm	34.70	0.0889 ₃	8.084	0.394 ₄	~27
40 μm	35.00	0.0904 ₂	8.220	0.391 ₀	~26

λ ; Mo K α =0.17902nm

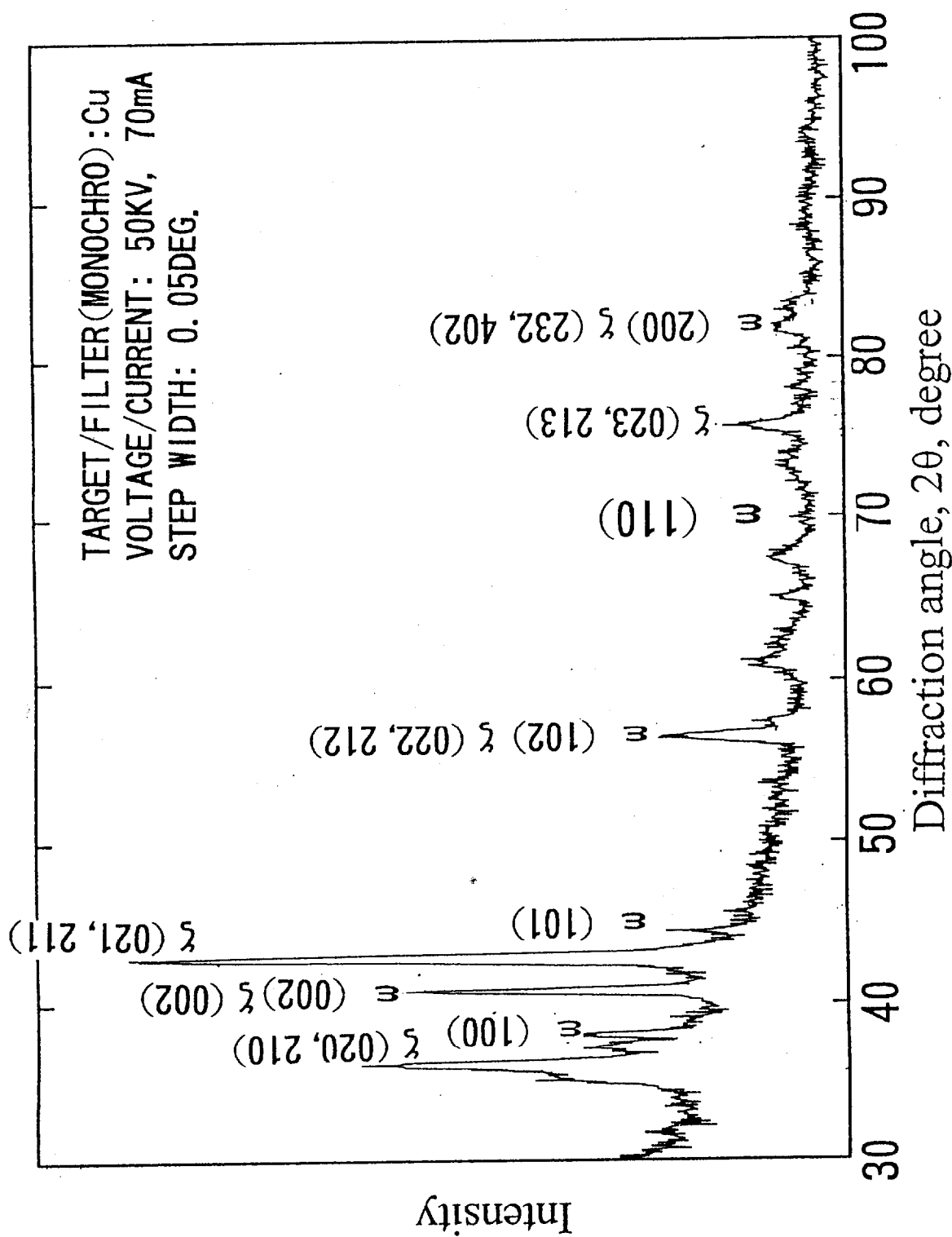
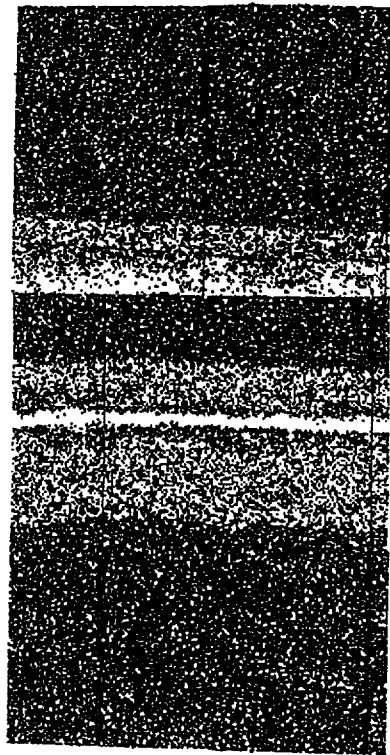


図2. 29 工業用純鉄の窒化表面からのX線回折図形

窒化条件 : 823 K, 86.4 ks (100% NH_3)



STAGE SCAN

1 STEP X 0.001
STEP Y 0.001
TIME 0.02
0.512 x 0.512

PSEUDO COLOR

(x 1)

FRAME : 4
ELEMENT : N

MIN. : 0
MAX. : 35

BG : 3
FS : 20

50 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

工業用純鉄
窒化条件 NH_3 ガス (100%) 窒化
823 K, 86.4 ks

試料 : SUS304-78 (腐食試験用鋼)
窒化条件 NH_3 ガス (100%) 窒化
723 K 32.4 ks

N · $K\alpha$ の相対強度

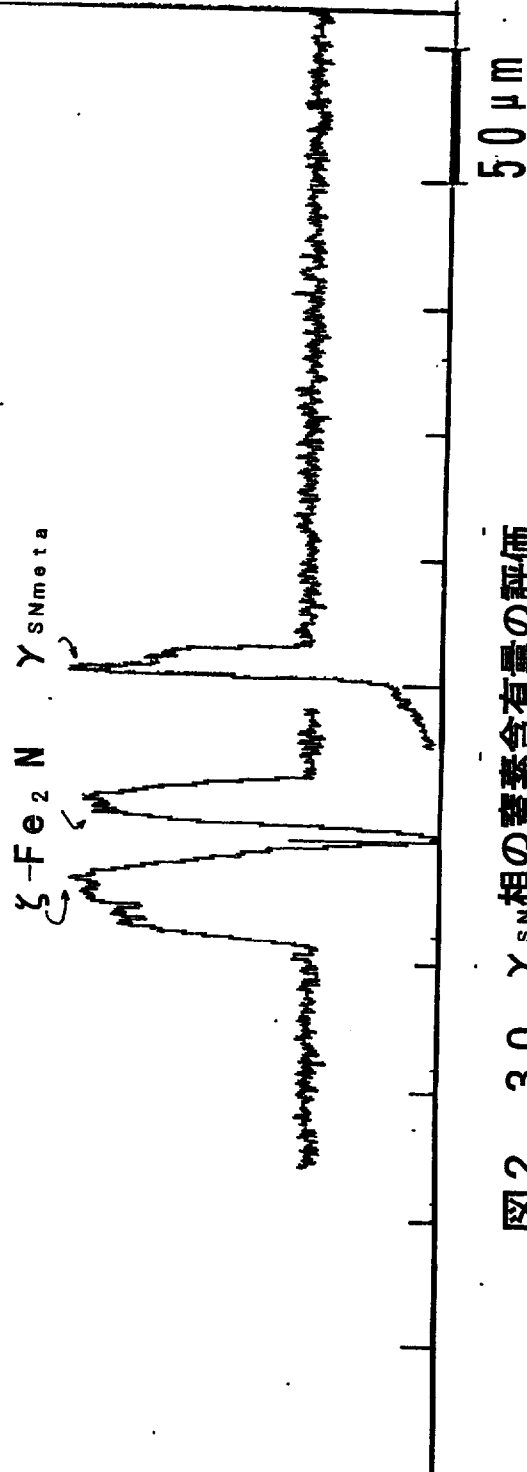


図2. 30 γ -SN相の窒素含有量の評価
比較基準 : $\zeta\text{Fe}_2\text{N}$ (33原子%N)

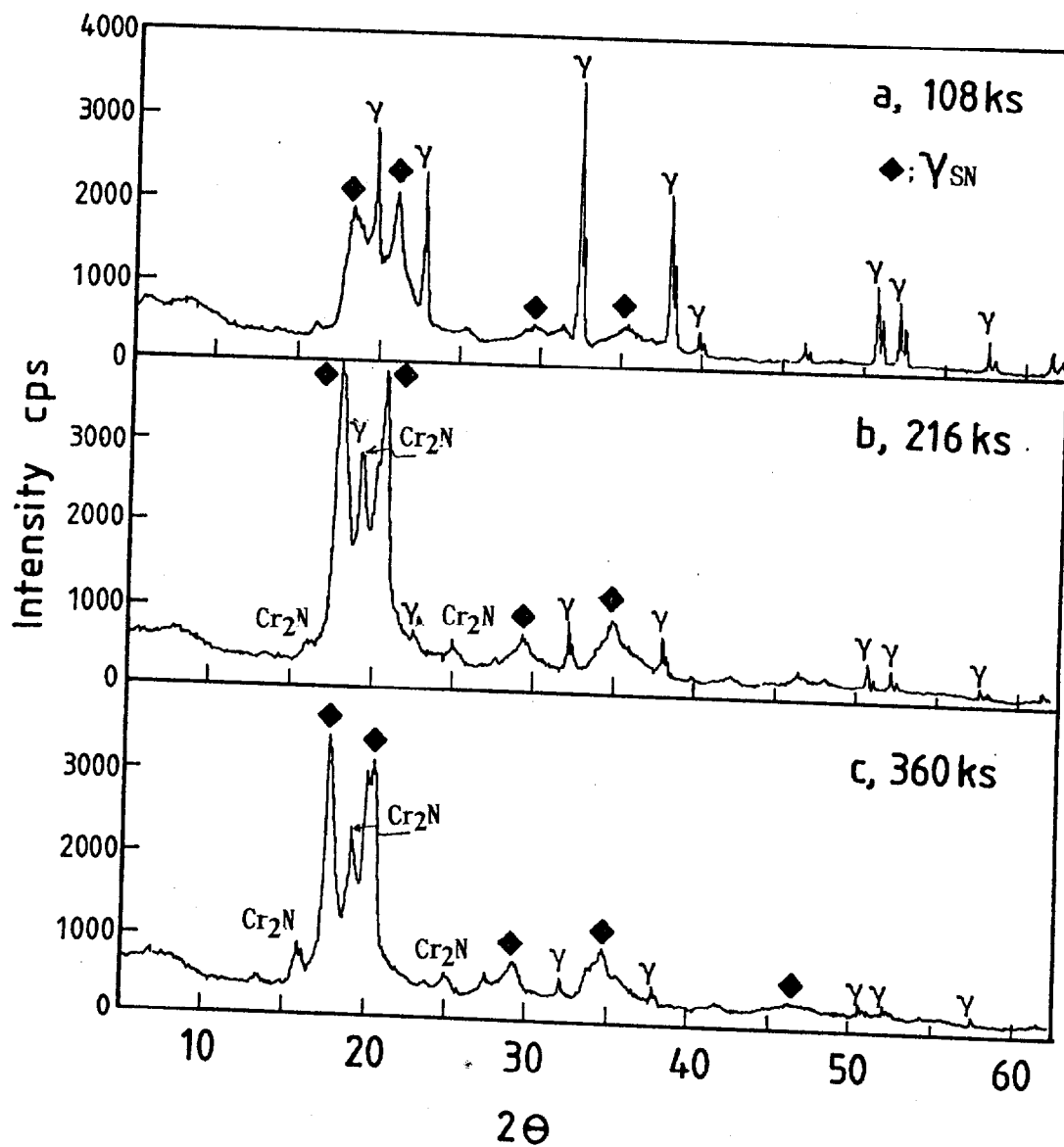


図2. 3 1 γ_{SN} 窒化層 (SUS304-78) からのX線回折図形

窒化温度 ; 643K、

窒化時間 ; a : 108ks, b : 216ks, c : 360ks.

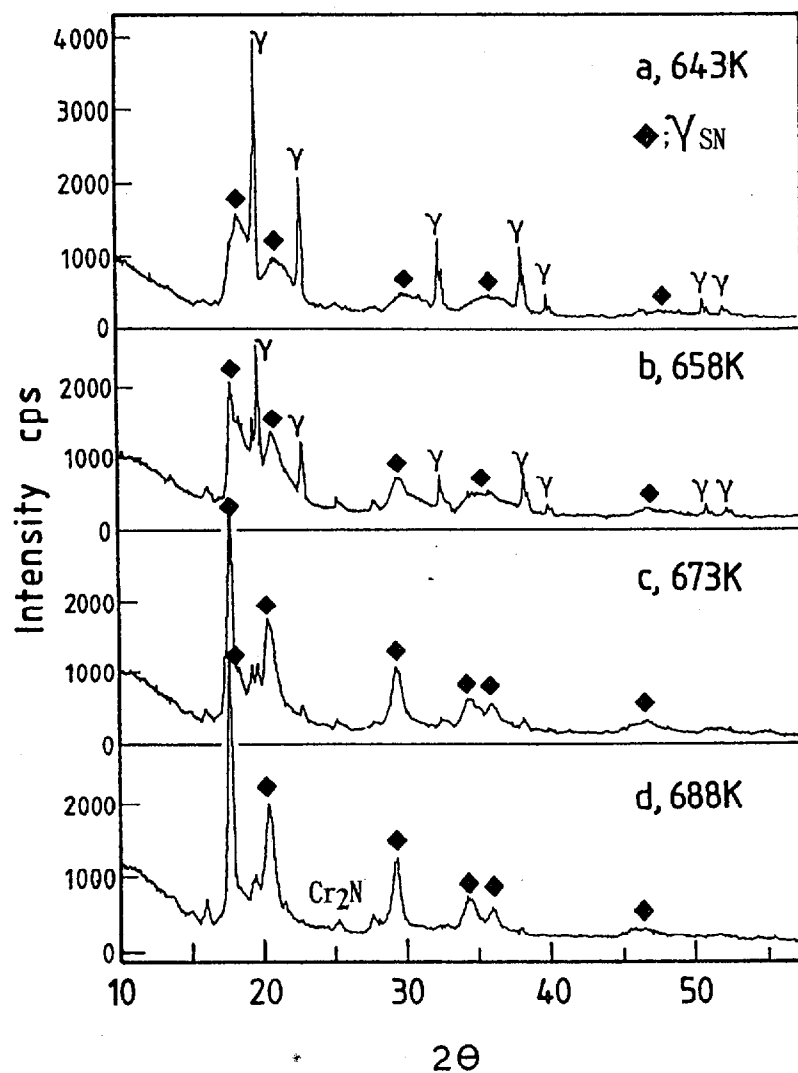


図2. 3 2 γ_{SN} 窒化層 (SUS304鋼粉末) のX線回折図形

窒化温度: 643K-688K

窒化時間: 18.0ks

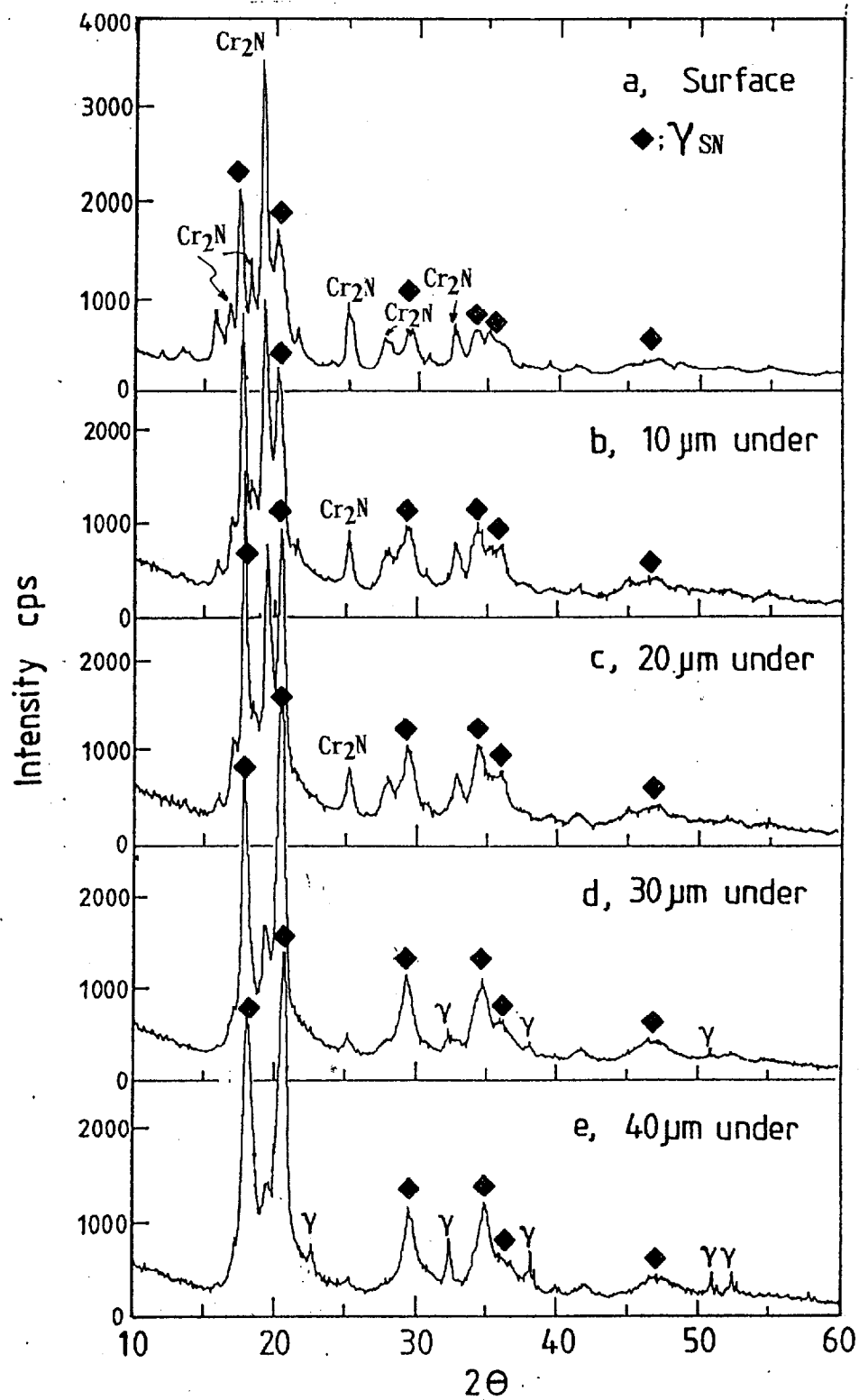


図2. 3 3 γ_{SN} 窒化層 (SUS304-78)内部のX線構造解析

窒化温度; 658K, 窒化時間; 360ks.

a 表面, b: 表面下10 μm , c: 20 μm ,
d: 30 μm , e: 40 μm .

2. 4. 1. 4 γ_{SN} 窒化層の表面硬さ

図2. 33の結果をもとにマイクロビッカース硬さ計により表面硬さを測定した。その10箇所の測定の平均値を表2. 10に示した。窒化層が薄い場合はダイヤモンド圧子先端が層を貫き地金に達するため、実際の硬さより低い値が測定される。低温、短時間窒化のデータがその傾向を示しているが、688 K、291. 6 ks 窒化試料の表面は最高

約HV1480にも達し極めて高い硬さ測定値を与えた。この硬さは従来の窒化鋼を始めとする多くの窒化用鋼が通常の窒化温度（823 K前後）で窒化された場合の実用硬さを凌ぐ値である。ここに、高Crオーステナイト鋼の新しい窒化法の可能性が期待される。

表2. 10 γ_{SN} 窒化層表面のマイクロビッカース硬さ測定値
(測定荷重; 0.3kg)

窒化温度 / K	平均マイクロビッカース硬さ (HV)		
	窒化時間 / ks		
	90. 0	176. 4	291. 6
658	290	410	763
673	580	800	1270
688	820	1325	1480

以上、一連の T_c 以下の SUS304 鋼の窒化実験において低温度（643 K）で長時間窒化すると表面窒素濃度は約28原子%まで達する。この窒素濃度は温度が高いほど高濃度となり約658 K以上になれば約30原子%以上で、かつ極めて高い表面硬さをもった γ_{SN} 窒化層として形成されることが分かった。この様に γ_{SN} 相が著しい高窒素濃度であることが高い圧縮残留応力を生み、著しい表面硬さの原因となる。また、それが高すぎた結果が窒化層の崩壊につながる。一方この圧縮応力が残留した表面状態は耐食性について良好な特性が期待できる。そこで各温度で窒化した SUS304-78 鋼のアノード分極曲線を測定した。

2. 4. 1. 5 γ_{SN} 相の化学的特徴

まず、窒化前の SUS304-78 鋼の標準的なアノード分極曲線を図2. 35 Aに示した。この鋼は腐食防食試験用に特別調整された材料で図2. 35 Aの特性は比較の基準となる。さて、この材料を温度673~873 K間で18. 0 ks 窒化後、それぞれの分極曲線を図2. 35 Bに示した。分極曲線Aが γ_{SN} 窒化層のものである。窒化前の図2. 35 Aと比較し、電位 $V (vs SCE)$ が約+0. 4 Vに電流密度の高い部分があるが、耐食性は母材と遜色のない良い結果を呈している。不動態維持電流密度も電位幅は狭いが窒化前より僅かに低い傾向でさえある。分極曲線Bは T_c に対応する温度のものであるが、約+0. 4 Vに電流密度が高くなってはいるが曲線Aとさほど変わらない。この範囲は窒化が促進されない温度域であり、 γ_{SN} 相のみの窒化層が形成される。一方、温度718 Kお

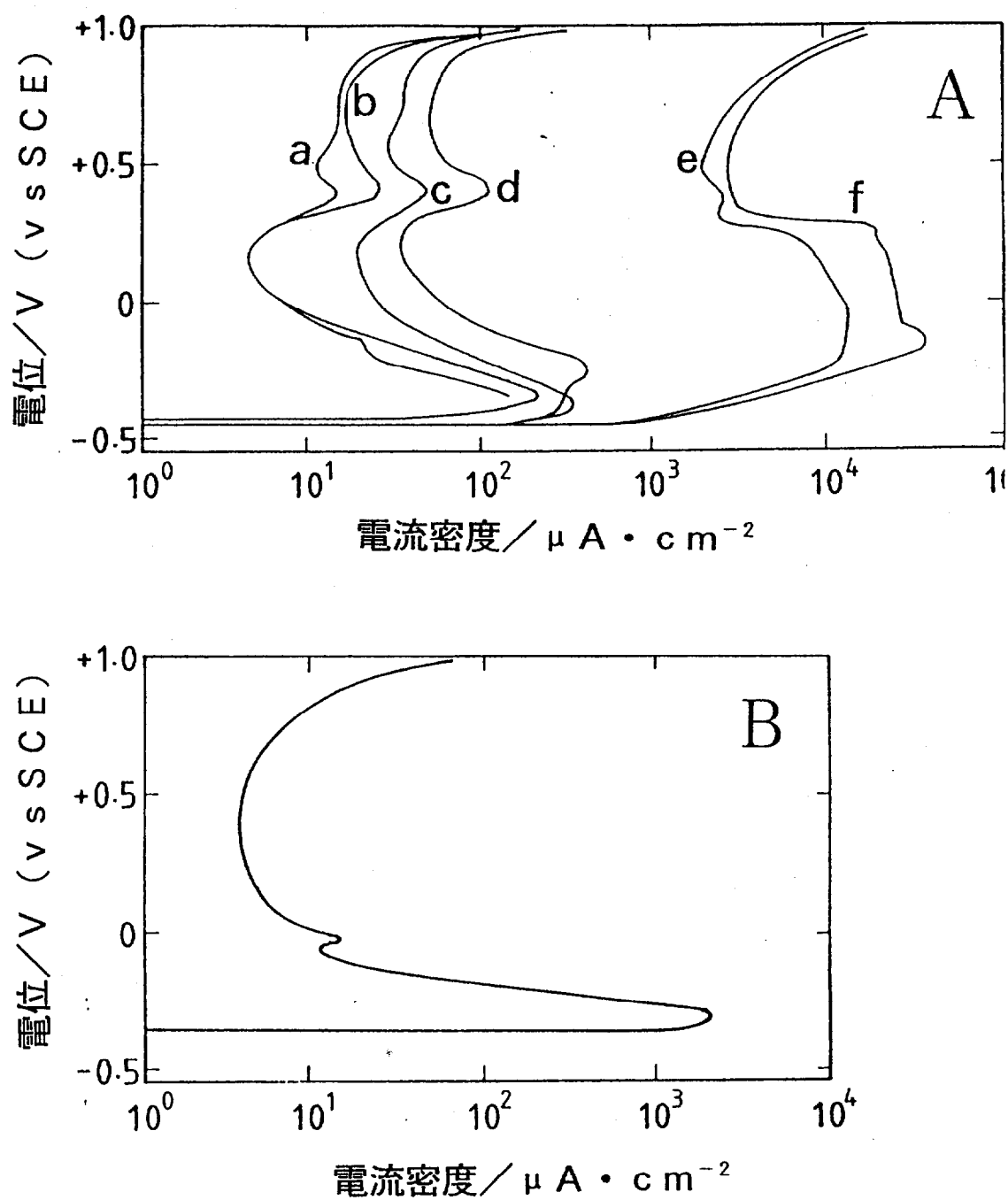


図2. 3 4 窒化表面のアノード分極特性

A : 窒化したSUS304-78鋼

窒化温度, a ; 673K, b ; 703K, c ; 718K,
d ; 753K, e ; 853K, f ; 873K.

窒化時間, 18ks

B : 素材SUS304-78鋼 (溶体化処理)

(試験液, 脱気20%硫酸水溶液)

よび753 Kの分極曲線CとDは窒化促進温度域であり、窒化層内部に析出は起こるが、最表面には尚 γ_{SN} 相が検出される範囲でもある。この両分極曲線の不動態維持電流密度は曲線AおよびBに比べれば、窒化温度が高いほど高くなり耐食性の低下を示した。さらに高温の853 Kおよび873 K (T_{MAX})で窒化されたものの曲線EとFは著しい耐食性の劣化を示した。これらの分極曲線は、同じ試料を継続して3回走査した内の第1回目のデータを示したが、2回目、3回目になるとすべての場合の分極特性は劣化した。ステンレス鋼を窒化あるいは炭化すると合金成分のCrが窒化物および炭化物を形成し、いわゆるCr枯渇の結果、著しく耐食性が劣化することは材料学上の常識であるが、分極曲線EとFはまさにこの現象の証しである。分極曲線AとBはこの常識が当てはまらないばかりでなく γ_{SN} 相の特徴を最も良く現した結果と見ることができる。ステンレス鋼の不動態は合金に固溶したCrによって支えられている。つまり、 γ_{SN} 相内のCrが窒化物として析出せず、固溶された状態で存在すれば表面不動態皮膜を形成するはずである。分極曲線AとBはこのことの証しである。Zhang & Bell が指摘した γ_{SN} 相中のCr Nフリー説は正しいといえる。

さて、表2. 11は、歴代のオーステナイトステンレス鋼の低温窒化研究報告の内、 γ_{SN} 窒化層に相当する知見を主に窒化法、材料、結晶構造、表面硬さ、耐食性、窒素含有量に関して、本実験結果を含めてまとめたものである。共通点は窒化温度がすべて T_c 以下に限られた γ_{SN} 相の特徴である。長時間窒化でも γ_{SN} 相内にCrとFeの窒化物を認め得ないという点から、 T_R 以上の γ_{SN} 相は準安定的な状態で形成されるものと考えが必要がある。

参考のため最後に、Hannula *et al* によって報告されたAISI 316鋼のイオン窒化層内の窒素濃度分布図(NRB法で測定)を図2. 36に示す[38]。窒素濃度は最表面に38原子%から内部へ緩い勾配をもって変化している。この傾向は著しく高濃度とはいえこの層が窒素を固溶した状態のものであることを示唆している。図2. 34の分極曲線Aもこれを支持する結果である。

以上、本節および諸研究者の結果を総合すると γ_{SN} 窒化層について次の通り結論することができる。 γ_{SN} 窒化層の高い硬度と良好な耐食性は、30原子%を上回る窒素がオーステナイト相に固溶されたことからくる著しい表面圧縮残留応力からもたらされたものである。また、 γ_{SN} 相は面心構造タイプのFe-Cr-Ni-N系固溶体である。

以下この γ_{SN} 相が T_R 以上においても窒化層表面下に形成されている事実をもとに、SUS 304鋼の窒化層成長促進および $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移について考察する。

以下この γ_{SN} 相が T_R 以上においても窒化層表面下に形成されている事実をもとに、SUS 304鋼の窒化層成長促進および $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移について考察する。

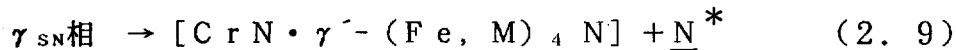
表 2, 1 1 $\gamma_{\text{S N}}$ 相の結晶構造と窒素含有量の比較表

研究者 発表年 [文献]	材料	窒化法	結晶構造	窒素含有量 atomic%	表面硬さ (HV)
Zhang, Bell (1985) [29]	AISI316	ガス窒化 673K, 216ks			700
市井一男、 藤村侯夫、 高瀬孝夫(1985) [35]	SUS304	ガス窒化 673K, 14.4ks	f c c	約 20	1000
安丸尚樹、 蒲地一嘉(1986) [36]	SUS304	ガス窒化 623K, 36.3ks	f c t $a_0 = 0.393\text{nm}$ $c_0 = 0.380\text{nm}$		1500
源馬国恭 河上 護(1988) [37]	SUS304	NH_3 窒化 693K, 25.2ks	f c c	約 33 (X線格子定数)	
Hannula, Nenonen, Molarius(1988) [38]	AISI316	ガス窒化 623K, 86.4ks	f c c	約 38 (N R B 法)	1300
本研究	SUS304	NH_3 窒化 688K, 291.6ks	f c c	29-33 (X線格子定数 ・化学分析) EPMA分析値 $\zeta \text{Fe}_2 \text{ N}$ 対比)	1450

2. 5 考 察

2. 5. 1 γ_{SN} 相と窒化促進

現象上、 γ_{SN} 相の分解ないし変態が窒化促進と密接な関係にあることが実験結果からわかった。また、 γ_{SN} 相は約28～33原子%の窒素を固溶することも判明した。オーステナイトは窒素あるいは炭素を固溶して膨脹し[39-42]、その格子定数は $\gamma'-Fe_4N$ (20原子%)まで濃度に比例する。一方、 γ_{SN} 相の30原子%以上と言う高窒素濃度は、窒化層内に析出する $\gamma'-(Fe, M)_4N$ とCrN相の化学量論組成以上の値であるので、 γ_{SN} 相の分解に際し、次式のように若干余分な窒素原子(N^*)がそこに遊離される筈である。



析出局部周辺にこの N^* が析出されたとすれば、その局部の γ_{SN} 相はさらに高窒素濃度となり、この N^* が合金内部へと拡散すると考えるのは自然であろう。(2.9)式の反応が起こった周辺の状況を考えてみると、

- i) (2.9)式は発熱反応であるので、これに伴う局所的な温度の上昇。
- ii) 析出に伴う容積変化による格子歪みの発生。
- iii) CrNと $\gamma'-Fe_4N$ はほとんど窒素を固溶できないので[43]、 N^* 発生による極度の窒素濃度の偏在が生じる。さらに極端な場合、窒化層が崩壊する。

さて、拡散係数の温度依存性はArrhenius式により表される。図2.15～17のごとく、本実験における窒化促進温度域でもこの関係は成り立ち、また、見掛け活性化エネルギーもオーステナイト中の窒素拡散を示唆している。一般的なオーステナイト中の窒素拡散に対し、Arrhenius式は次式で表わされる

$$D_N^r = a \nu \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H/RT) \quad (2.10)$$

D_N^r は拡散係数、 a は面心立方格子の定数、 ν は格子間窒素原子の振動数、 ΔS^* と ΔH はそれぞれ活性化エントロピーおよびエンタルピーである[44]。本実験結果および従来から知られている窒化促進によって与えられる拡散係数 D_N^{Aus} は、(2.10)式で計算される各温度の D_N^r よりも3桁ほど大きい。例えば、図2.11のデータから(2.6)式の D_1 を D_N^{Aus} に変えた次式

$$\xi^2 = 2 D_N^{Aus} t \quad (2.11)$$

に $t=25200s$ と ξ (773Kのデータ)を代入すれば、 $D_N^{Aus} \simeq 1.3 \times 10^{-8} cm^2 \cdot s^{-1}$ の値が求まる。一方、GrieversonとTurkdoganのデータ[11]をArrhenius式に

代入すれば、同温度で、 $D_N \gamma \simeq 5.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ が得られる。同じオーステナイト中の拡散機構であるから、当然隣接格子へのジャンプに対する活性化エンタルピーはほとんど変わらない。つまり (2. 17) 式の右辺第3項の ΔH は一定として扱われる。しかるに、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層の中を拡散する窒素の拡散係数だけが上記のように甚だしく大きくなることの説明は、例えば (2. 10) 式がこの拡散過程にも当て嵌まると仮定すれば、拡散係数の著しい増大は、 $\nu \exp(\Delta S^* / R)$ 項が担うことになる。つまりこの場合、格子間窒素原子の振動数およびその振幅の増加、活性化エントロピー ΔS^* の上昇、あるいはこの両者の相乗効果が考えられる。Arrhenius式は、もとは化学反応速度論に立脚した実験式だった。その後、多くの吟味をうけて確立された (2. 10) 式も速度論を離れてはいないが、その理論的背景は熱平衡状態に基礎を置いている。拡散現象は本来、非可逆過程であるがその進行が一般に極めて遅いため、平衡状態に準じて熱力学諸関数を援用して論じられてきている。(2. 10) 式はその典型でもある。しかし、いずれにせよ、図2. 15~17に示したごとく窒化促進温度域において、窒化速度定数の Arrhenius・plotは直線を成す。つまり、この窒化過程を熱活性化過程の特殊な例として (2. 10) 式を援用した議論が許され则认为られる。

さて、気相の NH_3 と生成された γ_{SN} 層表面の窒素の化学ポテンシャルは釣り合っているが、 T_0 以上では γ_{SN} 相が準安定となり CrN を析出する傾向にあるならば、 NH_3 と接触の絶たれた窒化層内部においてはその安定状態に進む駆動力が析出反応を進行させる。固相内拡散は非可逆過程の熱力学の典型的な例であるので、多くの解説書で取りあつかわれているが、上述の γ_{SN} 相内の (i)~(iii) を含む全過程は非平衡現象としては更に典型的である。だがこの様な現象を金属材料分野の問題として取り扱われた例は未だかつて無い。つまり、準安定 γ_{SN} 相は窒素の固溶とその拡散により成長するが、その進行過程において窒化層内部で特殊な化学反応が伴うのである。また、(2. 14) 式の右辺に示した $[\text{CrN} \cdot \gamma - (\text{Fe}, \text{M})_4 \text{N}]$ を反応直後のある状態 (エンブリオあるいは G. P. ゾーン) と考えれば、表面から拡散してくる窒素原子の作用により新たな準安定 γ_{SN} 相が再生され、ふたたび (2. 9) 式の反応が繰り返され、定常的な窒化促進現象が維持される可能性がある。非可逆過程の熱力学では、この様な定常状態に対してエントロピー生成 (ΔS_p) が考慮されている。 N^* には、もちろん (2. 9) 式的全エンタルピーの何割かが直接作用しその熱振動を励起するであろうし、また、 ΔS^* に (i)~(iii) に伴う ΔS_p を加算すれば、一応、Arrhenius式を満足させる形で窒化促進現象に定性的な解釈を与えることはできる。しかし、この様な取り扱いの妥当性および ΔS_p を定量的に見積もれるかどうか、さらに、これにより窒化促進現象を定量化して評価できるか否かは、議論の余地が広い。ただここに言及できることは、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進現象は、従来の熱平衡状態に準拠した拡散理論の枠内では取り扱えないということが確かめられた点である。

2. 5. 2 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移と窒化促進

次に、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移に関しては、光学顕微鏡組織の外観からはまったく手掛かりは

掴めないが、X線回折図形上では窒化層表面下における $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ の消失と入れ代わるオーステナイト相の出現とが明らかに関係している。図1. 1に示したFe-N系状態図によれば、 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相は温度約945 Kにおいて ϵ 相に変態する反応のほか、約923 Kに $\epsilon = \gamma + \gamma'$ 、約863 Kに $\gamma = \alpha + \gamma'$ の各共析反応が存在する。つまり、合金中の窒素含有量に応じて上記の温度を境に $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相は消失するのである。このようなFe-N 2元系における相変化を、SUS304鋼の窒化層内の $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相の変態挙動に直接当てはめることは出来ないが、温度とこの相の安定性に関して類似の関連性を考える余地はある。すなわち、窒化層表面下の構造が、 $[\text{CrN} + \gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}]$ から $[\text{CrN} + \text{オーステナイト}]$ または $[\text{CrN} + \gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N} + \text{オーステナイト}]$ に変化する温度において窒化速度の急な低下 ($T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移) が起きると推定される。さらに、図1. 1において γ 相が出現するA₁変態点(約864 K)と T_{MAX} とが、 γ' 相が消失する共析温度(約923 K)と T_{MIN} とがそれぞれよい一致を示していることは、窒化層内の γ_{SN} 相の変化を次式のように考えると分かりやすい。

$$T_{\text{MAX}} \text{ 以下}; \quad \gamma_{\text{SN}} \rightarrow \text{CrN} + \gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N} \quad (2.12)$$

$$T_{\text{MAX}} \sim T_{\text{MIN}}; \quad \gamma_{\text{SN}} \rightarrow \text{CrN} + \gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N} + \text{オーステナイト} \quad (2.13)$$

$$T_{\text{MIN}} \text{ 以上}; \quad \gamma_{\text{SN}} \rightarrow \text{CrN} + \text{オーステナイト} \quad (2.14)$$

但し、(2.14)式は、 γ_{SN} 相の生成を考えての反応であるが、むしろ合金直接の窒化で右辺の相が形成される場合の方が、X線回折のデータからは妥当かもしれない。以上の様に考えれば、SUS304, 309及び316鋼が、それぞれ組成を異にするにもかかわらずほとんど同一温度に $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移を示した理由が示唆される。以上の関係を整理すると金属組織学的観察に限定すれば次の結論を得る。

窒化温度が T_{R} を越えると、 γ_{SN} 相中においてCrN相と $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相が析出し始め、同時に窒化促進が始まる。この析出は温度上昇と共に著しくなり T_{MAX} において最高を示す。さらに T_{MAX} を越えると窒化層内にオーステナイト相が出現し窒化促進が減衰し、更に、窒化層中に $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相が消失する温度に至れば T_{MIN} を呈する。 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 間では $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相とオーステナイト相が共存する。結局、従来から奇異な現象として見られてきた温度約873 Kにおける窒化速度の温度依存性の急激な低下は、窒化促進の減殺および終了の結果として新たな解釈を与えることができる。

さて、図2. 14のEPMA線分析プロファイルE, Fに見たように、 T_{MIN} 以上の窒化層の窒素濃度分布は極めて緩やか(ほとんど平坦)である。あたかも窒化層が表面反応支配により成長しているかに観察されるが、図2. 7Cに見るごとく ΔM^2-t の関係は直線で拡散支配型である。この矛盾は図2. 36の各温度の窒化層の窒素化学分析結果を拠り所とすると以下のように考察できる。同図によれば、約700 Kを境にCrNと濾液中の分析窒素量(鉄窒化物、 Cr_2N 、固溶窒素)が入れ替る。両窒素量とも913 K ($T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移に近い)で最高を示し、この温度を越えると急激に減少する。この結果は窒化促進が始まるとCrN量が急に増加することを示している。逆から見ればこの温度

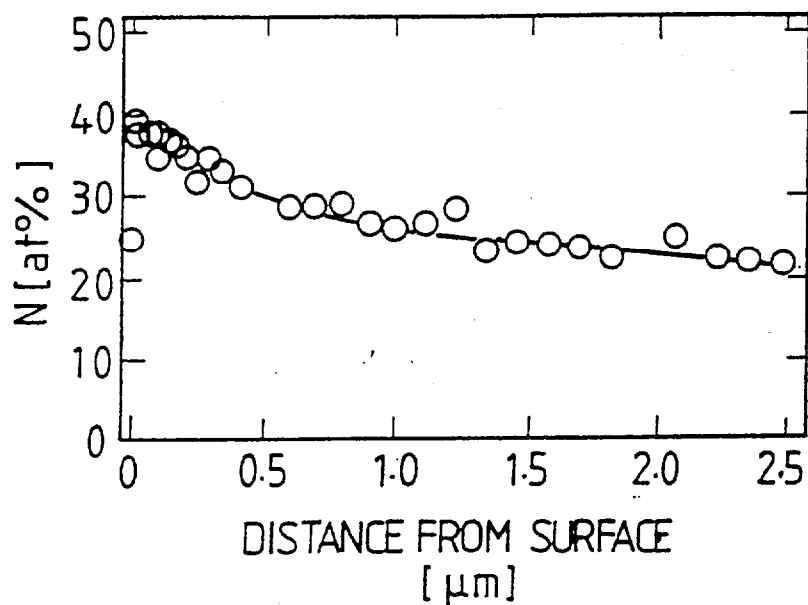


図2. 35 $\gamma_{S\text{N}}$ 窒化層 (AISI316 鋼) 表面からの窒素濃度分布 (HANNULA, *et al.*)

イオン窒化 ; 350 ± 5 °C., 24hr.
 窒化ガス ; $p\text{N}_2$ (4Pa) + $p\text{H}_2$ (1Pa),
 陰極電圧 ; 2kV, 電流 ; 80mA

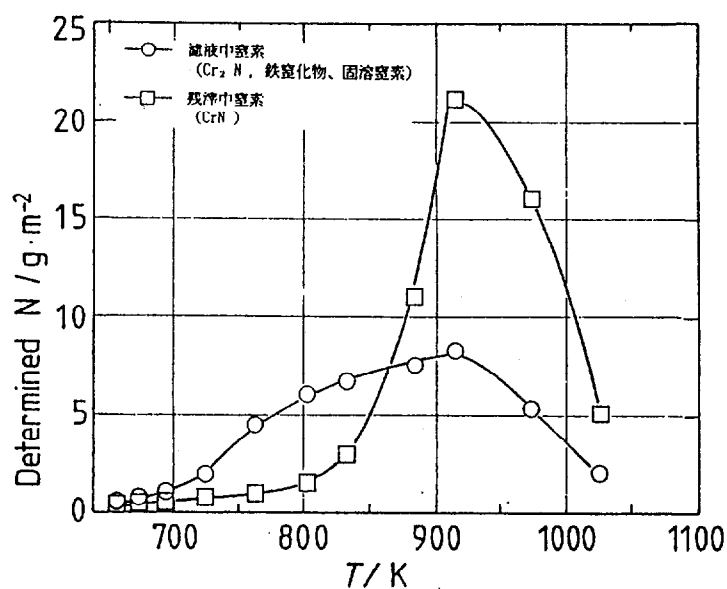


図2. 36 窒化SUS304鋼の窒化温度と分析窒素量との関係、
 窒化時間 ; 3.6ks

以下の窒化層はほとんど塩酸可溶物質から成り、かつCrNが極めて少量であることから、(2. 12) および (2. 13) 両式から考えられる $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 量も僅少と考えられる。つまりほとんどは γ_{SN} 相からの窒素と推定できる。一方、 T_{MIN} 以上の高温における場合、

- i) 高温ほど窒化層が厚く形成されていること、
- ii) CrNの分析量が減少している(図2. 36) こと、

合金中のCr量は一定であるので、この温度域の窒化層内ではCrに結合する窒素量が相対的に減少したと考えられる。図2. 24の窒化層表面のX線回折からは確認されないが窒化層内にはCr₂Nの生成も考えられる[16]。さらに、Fe-Ni系オーステナイト中の窒素固溶度は極めて低いので(1083Kで0.0324質量% [45])、固溶窒素量は制限されるばかりでなく、オーステナイトの温度が高いほど窒素固溶量は低下する[45]。その上 $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 相はX線回折でも検出されないほどであるから、図2. 36の高温側の濾液中窒素は結果として減少する。つまり、 T_{MIN} 以上の温度では低窒素オーステナイト窒化層内にCrNとCr₂Nなどが分散した窒化層が成長すると考えられる。すなわち、水平に近い窒素濃度勾配とそのN β 強度は、オーステナイトの窒素ではなくほとんどこのCr窒化物分散を反映したものと言える。また、Billon & Hendry が指摘したように T_{MIN} 以上の窒化層先端にフェライトが生成していれば[16]、窒化層成長の見掛け活性化エネルギーがこのフェライトの影響を受けるはずである。また、Cr₂Nはフェライトに対して良好な析出の平行方位関係にもある[46]。にちて面を”結局、 T_{MIN} 以上では極低窒素オーステナイト相内を拡散した窒素が先端の相に達し、そこで窒化物を形成しつつ層成長する過程が考えられる。図2. 17の T_{MIN} 以上の Q_{AP} はこの現象の反映と考えられる。すなわち、以上の過程は、窒化先端部分において表面から拡散してくる窒素が合金成分のCrに捕獲されながら成長する機構であると見なされる。

以下、本章の結論とともに上述の考察を基にした窒化促進現象を説明するための新しいモデルを提起する。

2. 6 結論および窒化層成長促進に対する窒素過飽和固溶体説の提起

オーステナイト系ステンレス鋼種の変則的な窒化挙動の原因解明のため、Cr窒化物の T_c に注目し主に金属組織学上の手段により全体的な検討を行ってきた。以下、本実験の範囲内で明らかになった諸結果およびそれら相互の関係から結論される内容を要約する。

- (1) 光学顕微鏡観察およびX線回折により、温度693-773K窒化のSUS304鋼の表面直下に面心立方構造の著しい窒素過飽和相(γ_{SN} 相、窒素含有量; 約28. - 33原子%) からなる窒化層の形成が認められた。
- (2) EPMA分析から、 $T_R - T_{MAX}$ 間で形成される窒化層内の窒素濃度分布は表面直下の著しい高濃度部分およびその下部の低濃度の部分の2段構造からなることが分かった。 T_{MIN} 以上の窒化層の窒素濃度分布はほぼ平坦な傾向を示した。

- (3) 823 K, 25.2 ks 窒化の窒化層内部はX線回折の結果、次の様な構造になっていることが分かった。最表面下5 μm 程はCrNと $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ からなり、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ は20 μm の深さまで痕跡として認められた。これより深部(深さ約60 μm まで)は格子の歪んだオーステナイトとCrNで構成されている。
- (4) 窒化促進現象は、この γ_{SN} 相内におけるCrNおよび $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}$ など)の析出をきっかけに起きる可能性とこの窒化促進開始の温度(T_R)は T_c にほぼ一致することを見出した。この際、僅かの過剰の窒素原子(N^*)の析出とその反応のエンタルピーが窒素原子の拡散を助け、窒化促進に影響を与えていると推定される。この T_R は、短時間窒化の場合は高温側へ、長時間の場合は低温側に認められ、窒化促進開始にはある潜伏過程のあることが判った。
- (5) 窒化促進温度範囲における窒化層厚さ(ξ)と質量増加量変化(ΔM)に対して放物線則が当てはまり、それぞれの見掛け活性化エネルギー(Q_{ap})は、 ξ に対しては約171 kJ $\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 ΔM に対しては約172 kJ $\cdot\text{mol}^{-1}$ を得た。これらは、オーステナイト中の窒素拡散の活性化エネルギーの値に近く、窒化層がオーステナイト相であることを示唆し、窒化促進もこの相内を迅速に拡散する窒素原子によって説明されなければならないことを呈示した。
- (6) T_R 以下における窒化速度の温度依存性は温度の上昇と共に減少する傾向を呈し、Arrhenius・plotは T_c に接近するに連れ上凸に湾曲することを見出した。
- (7) 従来から知られていた約873 Kにおける窒化速度の急減、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移は、化学組成の異なるSUS304, 309および310鋼においてもほとんど同一温度(約873 K)で観察され、この現象が合金組成に独立であることを見出した。この現象は、窒化層直下の組織が $[\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N} + \text{CrN}]$ 構造から[オーステナイト+CrN]構造へ変化する現象とよく対応しており、窒化層内における $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ の相の消滅とオーステナイト相の出現が窒化速度低下の主な原因として有力である。換言すれば、この両相の消長が窒化速度の促進を終了させた原因と言える。

以上の検討から、従来問題とされてきた温度約873 Kにおけるオーステナイト系ステンレス鋼種の窒化速度の急激な低下($T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移)は、窒化過程において合金表面下に形成される準安定 γ_{SN} 相中の分解と析出反応に密接に関係し、かつ窒化促進の終了の帰結として現れる現象であると結論できる。しかし、窒化促進はこの析分解出反応だけからは説明ができない。一般にひとたび析出した物質はそのまま残り、時間の経過と共に成長しその量は増えこそすれ減ることは無いからである。この見地から見れば窒化層内に析出したCrNおよび $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相はいずれ窒化層全体を占め、 γ_{SN} 相は食い潰されて無くなってしまう。しかしながら、実際には長時間の窒化でもこの γ_{SN} 相は検鏡およびX線回折による観察において窒化層表面下にはっきりと残存して認められた。この事実はSUS304鋼表面に作用する NH_3 の窒化ポテンシャルが $T_R - T_{\text{MAX}}$ 間で準安定な

γ_{SN} 相を常に形成させるに足る高さにあるということである。このような状態が維持されながら、 γ_{SN} 相内のあちこちで確率過程的に析出反応が起き、その際それが十分な析出核となる場合もあるであろうが、一部がエンブリオまたはG. P. ゾーンとして存在し、それが γ_{SN} 相にもどる場合も想定できる。エンブリオと γ_{SN} 相の行き来はすでにできた析出核あるいは析出物と γ_{SN} 相の界面においても考えられる。この観点は、この章の結果を全体的に俯瞰した際の一つの仮説である。図2. 37は、ここに著者が提示する窒化促進現象を説明するためのモデルである。窒化促進現象に対しては第1章で紹介したように各人各様の説が唱えられてきたが、これに対する著者の論点は、Cr窒化物の温度-自由エネルギー状態図上における T_C の存在を根拠とし γ_{SN} 相の挙動を重視した説である。図2. 37の仮説とモデルは適切な実験事実によって補強されなくてはならない。次章以下、この補強を中心とした実験結果をもとに論述する。他方、 T_R 以下の低温域で形成される窒化層成長抑制の問題（Arrhenius・plotの上凸湾曲）が残されてもいる。この問題も含め順次検討し、主題全体の統一的な解明をめざすものである。

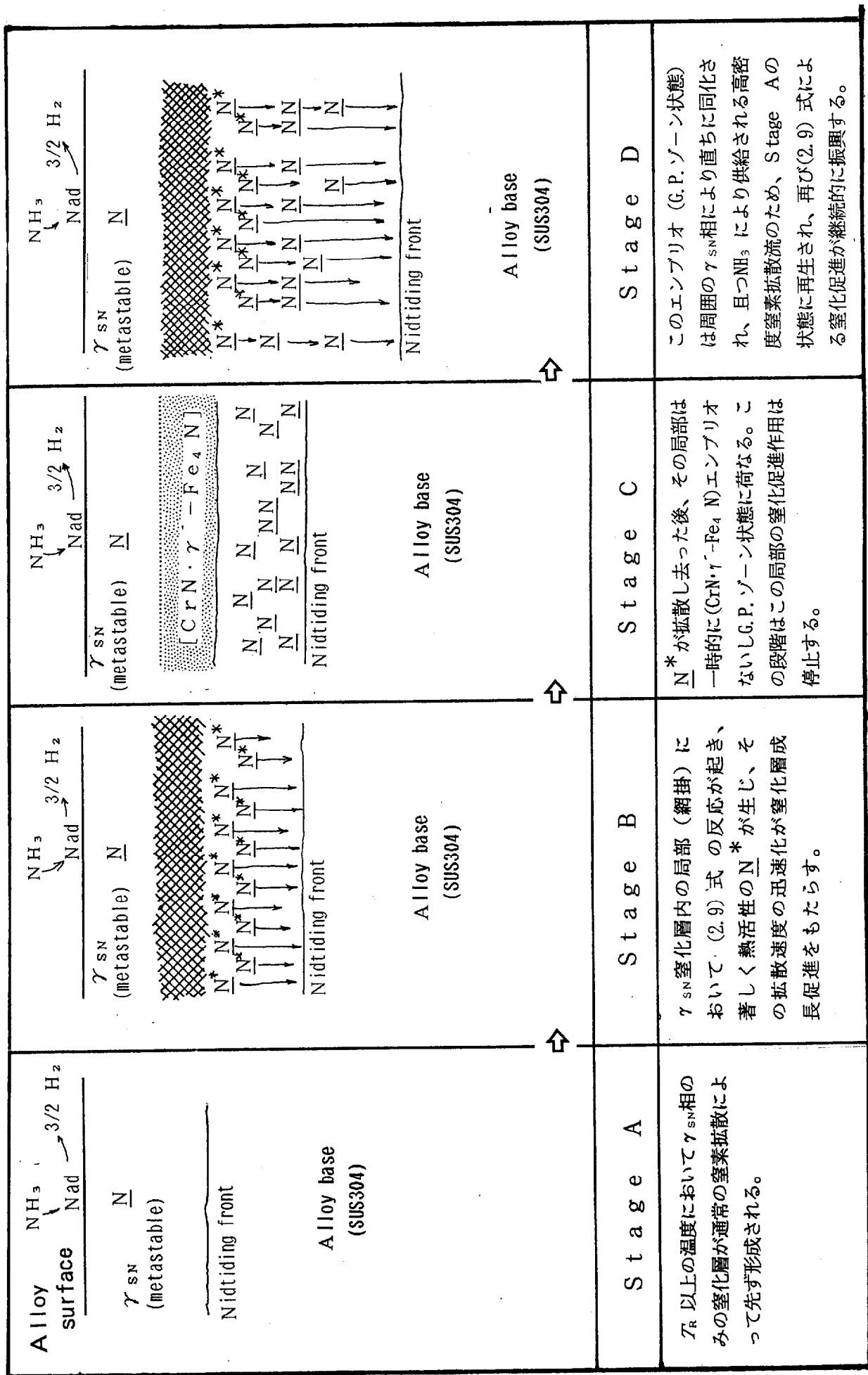


図2. 37 オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長促進構に対する γ_{SN} 説の機構モデル

文献

- [1] Darken, L. S. : Proceeding of a Symposium, The National Physical Lab. (1958) paper No. 4G.
 - [2] Jack, K. H. : in " *Heat treatment '73* ", London, The Metals Soc., (1975)39
 - [3] Kubaschewski, O. Evans, E. Ll. and Alcock, C. B. : Metallurgical Thermochemistry, The Pergamon Press, England. (1967)
 - [4] Wagner, C. : Z. Elektrochem., 63 (1959) 772.
 - [5] Jost, W. : " *Diffusion* " Academic Press. New York, (1960) 25-27.
 - [6] Rapp, R. A. : Acta. Met., 9 (1961)730.
 - [7] 慶伊富長 : 触媒反応速度論, 地人書館 (1964) 224
 - [8] Hauffe, K. : " *Oxidation of Metals* " Plenum Press, New York (1965) 338.
 - [9] 化学反応の速度とその機構 田丸謙二編 : 岩波書店
 - [10] 河上益夫 : 金属理化学 (上巻) 山海堂 (昭和22) 218.
 - [11] Grieveson, T. and Turkdogan, E. T. : Trans. AIME 230 (1940) 407
 - [12] 菊地 實、田中良平 : 鉄と鋼、69 (1983) 討 22. A85.
 - [13] Hirvonen, J. -P., and Anttila, A. : J. Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 498.
 - [14] Lebrun, J.-P., Michel, H. and Gantois, M. : Mém. Sci. Métall. 69 (1972) 727.
 - [15] Edenhofer, B. : Härterei-Tech, Mitt. 30 (1972) H. 2, 204.
 - [16] Billon, H. and Hendry, A. : Surface Eng., 1 (1985) 114
 - [17] 河上 護、源馬国恭 : 日本金属学会第95回大会一般講演概要集 (1984, 10 月) 411.
 - [18] Mittemeijer, E. j. : J. Metals • September (1985), 16.
 - [19] Spies, H. -J., Bergner, D. : Härterei-Tech, Mitt., 47 (1992) 346.
- 2 - 2 7
- [20] Hansen, M. : " *Constitution of Binary Alloys* ", MacGraw-Hill, (1958).
 - [21] Grieveson, T., and Turkdorgan, E. T. : Trans. AIME 230 (1940) 1604.
 - [22] Tretkowski, J, Völki J, und Alefeld, G. : Zeit. Physik, B. 28 (1977) 259.
 - [23] 鍵谷 勤 : 化学反応の速度論的研究法 (上)、化学同人 (1970) 11
 - [24] 広田鋼蔵 : 現代物理化学講座 化学反応の速度、東京化学同人 (1966) 82
 - [25] 飯島嘉明 : 日本金属学会会報、21 (1982) 705
 - [26] Kubaschewski, O. and Hopkins B. E. : " *Oxidation of Metals and Alloys* " LONDON, Butterworths (1962) 109
 - [27] Gemma, K. Kawakami, M. Kobayashi, C. Itoh, N. and Tomida, M. : J. Mat. Sci., 25 (1990) 4555.
 - [28] Fueki, K. and Wagner, J. B. : J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 384.
 - [29] Zhang, Z. L. and Bell, T. : Surface Eng., 1 (1985) 131.
 - [30] Rhines, F. N. : Trans. AIME. 137 (1940) 246.
 - [31] Bertrand, G., Chaix, J. -M. and Larpin, J. -P. : " *Nonlinear Phenomena in*

- Chemical Dynamics* " Proceedings of Inter. Conference, Bordeaux, France, Sep. (1981), Edited by Vidal, C. and Pacault, A. p248.
- [32] 草開清志、土岐浩之、朝見浩治、石黒隆義、大岡耕之：鉄と鋼， 74 (1988) 111.
 - [33] 本間利彦，谷健二：熱処理， 22 (1982) 247.
 - [34] 玉虫文一、他編：理化学辞典，岩波書店 (1971) 1406.
 - [35] 市井一男、藤村侯夫、高瀬孝夫；熱処理， 25 (1985) 191.
 - [36] 安丸尚樹、蒲地一嘉：日本金属学会誌， 50 (1986) 326.
 - [37] 源馬国恭 河上 護；日本金属学会誌 52 701-710 (1988).
 - [38] Hannula, S-P., Nenonen, P. and Molarius, J.: *High Nitrogen Steels* Proc. Inter. Conf., by The Inst. Metals and the Soc. Franç. Métall. Lille France, May 18-20. 1988, Edited by Foct, J. and Hendry, A., 266 (1989).
 - [39] Jack, K. H.: Proc. Royal Soc., A 208 (1951) 200.
 - [40] Bose B. N. and Hawkes M. I., : J. Metals, 188 (1950) 307.
 - [41] Paranjpe, V. G., Cohen, M., Bever, M. B., and Floe, C. F., : J. Metals, 188 (1950) 261.
 - [42] 今井勇之進、泉山昌夫、土屋正行：日本金属学会誌， 29 (1965) 427.
 - [43] Mills, T. : J. Less-Com. Metals, 26 (1972) 223.
 - [44] Wert, C., Zener, C : Physical Rev., 76 (1954) 1169.
 - [45] Atkinson, D. and bodsworth, C, : J. Iron Steel Inst., June (1970) 587.
 - [46] 谷野 満：日本金属学会会報、 11, (1971) 203.

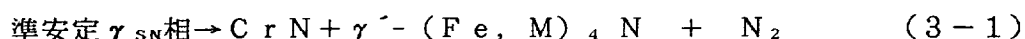
第3章 窒化促進モデルの検証 I

— γ_{SN} 相の分解反応 —

3. 1 緒 言

オーステイト系ステンレス鋼の窒化層の促進的な成長は第2章末尾において提示した γ_{SN} モデルによって説明されると論じた。すなわち、 T_c 以下で安定的に形成される著しく窒素過飽和の γ_{SN} 相が、この温度以上 ($T_R - T_{MAX}$ 間) においても窒化層表面下に準安定的に形成され、これが瞬時エンブリオ的な $[CrN \cdot \gamma'-(Fe, M)_4N]$ を形成すると同時に、そこに析出される著しく活性な窒素原子 (N^*) を析出しこれが窒化層成長促進を担うと説明した。

さて、前章の図2. 19c、図2. 31およびX線回折においても観察されるように、 γ_{SN} 相は常温まで持ち来たされている。この相は窒化ポテンシャルが極めて高い NH_3 中において形成されたものであり、かつ $T_R - T_{MAX}$ 間において熱力学的に CrN を析出する傾向を持つので、不活性雰囲気中で加熱されれば恐らく T_c 以上のある温度で変態し、過剰な窒素ガスを放出すると考えられる。つまり、



このような分解反応が T_c 付近において起きると期待される。 CrN と $\gamma'-(Fe, M)_4N$ は第2章のX線回折の結果から認められている。以上の現象の確認は、 $T_R - T_{MAX}$ 間における窒化層の促進的成長を γ_{SN} 相の分解再生を基に説明する立場からは根本の問題である。つまり安定、準安定の隔てなく γ_{SN} 相の熱的安定性 (不安定性) は間接的ではあるが γ_{SN} モデルの検証にとって、ひとつの重要な鍵でなる。このため γ_{SN} 相の熱分解温度 (変態温度) と窒素ガス発生との関係を調べれば、 γ_{SN} モデルの妥当性が一面から支持される。以上のような見地から、本章では、 T_c を挟む温度において窒化した SUS304 鋼の熱質量変化測定、昇温時の発生ガスの分析および熱質量分析前後の試料のX線回折から、窒化進行時における γ_{SN} 相の変態ないし分解の挙動を推察検討することを目的とした。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試材および試験片

供試材には SUS304 鋼箔 (厚さ $15 \mu m$: 東洋精箔株式会社製) を用いた。鋼箔の化学組成は表3. 1の JIS 規格内にあるとしてあつかった。これを約 $30 mm \times 25 mm$ に切り出し、アセトンにて前章と同様の方法で脱脂し直ちに窒化处理に供した。本実験は γ_{SN} 相の熱分解測定にあるので、鋼箔試料に対して特に表面研磨および溶体化処理などは施さなかった。また各温度で窒化した鋼箔の検鏡により、 γ_{SN} 相の存在はあらかじめ確かめたが、773 K 窒化試片の窒化層にはそれを明瞭に確認することは出来なかった。この鋼箔試料とは別に、SUS304 鋼粉末を窒化しX線回折により窒化層の構造をあら

かじめ確かめた。

表 3. 1 SUS304 鋼箔およびパウダーの化学組成（質量パーセント）

供試材	元 素						
	C	S i	M n	P	S	N i	C r
鋼箔 (JIS規格)	0.08以下	1.00以下	2.00以下	0.04以下	0.030以下	8.00- 10.50	18.00- 20.00
粉末	0.015	0.84	0.20	0.019	0.005	11.49	18.89

3. 2. 2 窒化方法および条件

窒化処理は前章と同じ装置、方法で行った。鋼箔の窒化条件は、表 3. 2 に示した。

表 3. 2 SUS304 鋼箔の窒化条件

窒化温度 T / K	窒化時間 t / ks	アンモニア流量 $V / m^3 \cdot s^{-1}$
673	32.4	1.7×10^{-6}
693	23.4	
713		
743		
773		

3. 2. 3 熱質量分析

窒化試料の熱質量分析は、THERMAL ANALYZER DT-30（島津製作所製）を用いて行なった。分析試料の質量は約 10 mg である。加熱は窒素ガス雰囲気中において行ない、昇温速度を毎秒（2 / 60）度から（50 / 60）度の間で変化させて 773 K まで昇温し、その間の温度変化に対応する質量減少推移を測定した。

3. 2. 4 加熱発生ガスの分析

窒化した鋼箔の加熱発生ガスの採取装置の概略図を図 3. 1 に示した。磁性ボートに窒化した試料約 200 mg を乗せ、小型電気炉に取り付けた石英反応管の中央に置き、反応管を気密にし、水素ガスにより管内を十分に置換する。ついで、水素ポンベのバルブをしばらくガス排気ピーカーの水泡の観察により流量を調節し、この状態を保ったまま、電気炉の温度を 823 K まで徐々に上昇させた。その間各温度ごとに、図 3. 1 の三角スラスコに捕集したガスを注射器にて採取し、ガスクロマトグラフ法（GAS CHROMATOGRAPH、GC-3H、島津製作所製）により分析した。分析条件は、カラム充填剤；活性炭、カラム温度；353 K、キャリアガス；He である。

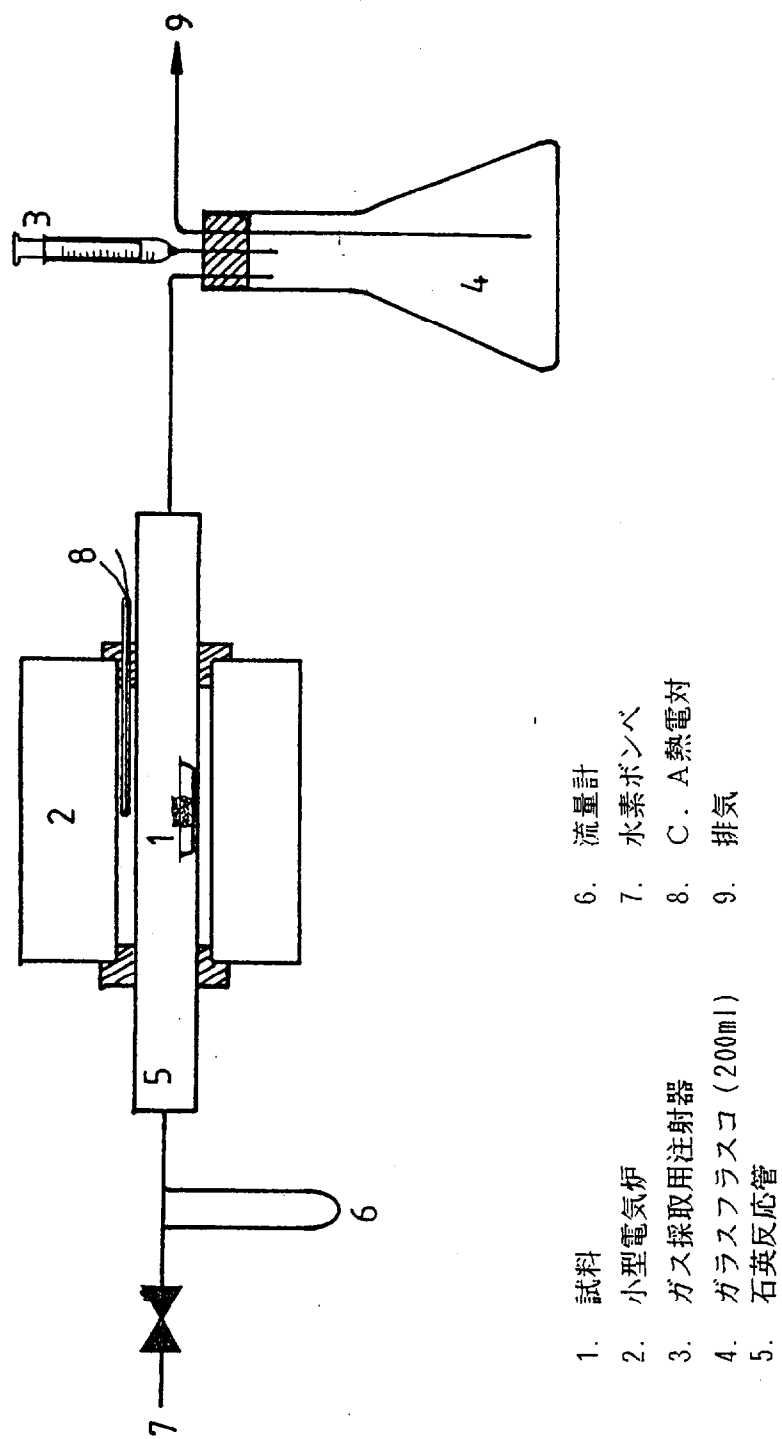


図3. 1 γ SN相発生ガス採取装置概略図

3. 2. 5 熱質量分析後の X 線回折

熱質量分析による質量減少が、 γ SN 相の分解ないし変態によって過飽和固溶窒素が放出されるためと言う主張を補強するため、分析前後の試料を X 線デフラクトメータにより分析した。熱質量分析後の各試料は、回収後、メノー乳鉢にてそれぞれ粉碎あるいはチップ化し、X 線回折に供した。パウダーは熱質量分析前の構造解析のために利用した。分析はステップスキャン法、ターゲットとして Cu および Mo を随時利用した。分析条件は各結果にその都度書き表わした。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 熱質量変化

図 3. 2 は、各温度で窒化した試片を、昇温速度毎秒 0.83°C ($50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) で加熱し、その質量変化を温度に対してプロットした図である。いずれの試験片も温度の上昇と共に質量減少を示した。その減少は加熱温度約 $693 \sim 713\text{ K}$ までは 0.1 mg 前後でありあまり顕著ではなく、また窒化温度別に比較すると、 673 K 窒化の場合を例外とすれば、低温で窒化した場合の方が質量の減少がやや大きいと認められる。一方、この温度域を越えると窒化温度にかかわらず全ての試料の質量減少は急激に進行している。この質量の減少は、各試料からの急速なガス放出によると考えられ、その温度域が T_c (約 703 K) とだいたい一致していることは本章の目的に照らして注目に値する。図 3. 3 ~ 7 は、各温度において窒化した試験片の質量変化を昇温速度別に表した図である。質量変化は、窒化試験片の秤量質量に対する減少率で表した。これらのうち最も顕著でかつ共通の特徴は、いずれの場合も急速な質量減少が、約 693 K を越えると起こっている点である。ただ、上述したように 673 K 窒化の試験片のみは他と若干異なり、この温度以下の 630 K 付近から急速な質量減少を呈する特徴を示した。図 3. 3 ~ 7 は昇温速度と質量減少速度 (ガス放出速度) との関係を見易くするため、縦軸に質量減少パーセントで表したのであるが、その間には統一的な相関は認められない。この様に、窒化温度にかかわらず、かつ熱質量分析時における昇温速度にも影響されず、各温度において窒化した SUS 304 鋼箔は、 T_c 付近のほぼ一定の温度域において著しい質量減少を呈することが確認された。

3. 3. 2 加熱発生ガス

図 3. 8 A - C は、 743 K 窒化の SUS 304 鋼箔を図 3 - 1 の装置を使って再加熱し、加熱途中において図中のガス採取ビーカー (5) から採取したガスのクロマトグラムである。図 3. 8 A は、磁性ポート (2) に乗せた試料の温度が約 373 K に達した後、尚しばらく微量の水素ガスを流し続け採取したガスからのクロマトグラムである。また、

図 3. 8 B および C は、試料温度が 513 K および 773 K に達した後、同様の方法で採取したガスのクロマトグラムである。これらの図から 373 K および 513 K 付近では、キャリアーガスの水素を除けば、酸素、窒素、炭酸ガスが検出され、 773 K 以上では窒素のみ検出された。この結果を図 3. 2 および他の熱質量変化測定図と対応させると、温

度 673 K 以上における急速な質量減少は窒化された鋼箔からの窒素ガス放出の結果であると認められる。また、これより低温における質量減少はおそらく試料表面に吸着された酸素、窒素あるいは水蒸気などの脱着によるものであろう。つまり、 T_c 以下の 513 K の温度範囲では、種々の吸着ガスの脱着であり、 T_c 以上に加熱されることによりはじめて、 γ_{SN} 相を含む窒化層の窒素ガス放出を伴う化学変化が起こったと認められる。

3. 3. 3 X線回折

図 3. 9 a - c に、 T_c 以下の 653 K、673 K および 688 K において 18. 0 ks 窒化した SUS 304 鋼パウダーから得られた X 線回折図形を示した。653 K および 673 K 窒化の試料からは地金のオーステナイトからの回折ピーク群と、それらより低角度側にシフトした γ_{SN} 相のブロードな回折ピークが明らかに認められる。688 K 窒化の試料からはすでにオーステナイトからの回折は消え、 γ_{SN} 相がよりはっきりとしたピークを示しているが、他の相の回折 (Cr_2N 相と考えられる) も僅かに混在している。第 2 章に詳しく示したように、この γ_{SN} 相は、 T_c 以上 773 K あたりまでの窒化層内には光学顕微鏡観察でも認められる。

さて、図 3. 10 a - c にそれぞれ 673 K、713 K および 743 K で窒化した鋼箔を熱質量分析した後の X 線回折図形を掲げた。つまり、図 3. 9 a において検出されている γ_{SN} 相が窒素雰囲気において約 773 K まで徐々に加熱された後の窒化層構造変化として図 3. 10 を見ることができる。また、図 3. 10 b, c は、713 K および 743 K 窒化試料の同様の結果である。これらを比較すると、673 K 窒化と 713, 743 K 窒化の両者の間において極めて顕著な特徴が認められる。すなわち、673 K 窒化試料には熱質量分析後、フェライトが明らかに検出されているが、 $\gamma'-Fe_4N$ は認められない。一方、713 および 743 K 窒化のものにはフェライトの生成がなく、逆に $\gamma'-Fe_4N$ が認められることである。表 3. 3 にこの結果をまとめた。

表 3. 3 SUS 304 鋼箔窒化試料の熱質量分析の X 線回折結果

窒化条件		熱質量分析 昇温温度	同定相				
温度 / K	時間 / ks		γ_{SN}	α	γ	γ'	CrN
673	28. 8	773	—	0	0	—	0
713	21. 6		—	—	0	0	0
743	21. 6		—	—	0	0	0

α : フェライト、 γ : オーステナイト、 γ' : $\gamma'-Fe_4N$

3. 4 考 察

窒化層の促進的成長の原因解明のために、著者が提起した γ_{SN} モデルの検証とその補完のため本章の実験を行った。 T_c 以上における γ_{SN} 相の熱的安定性を確かめることは、間接的ではあるが γ_{SN} モデルにとって重要な意味を持つと同時に、後続の実験立案と遂行の橋渡しとなる。以下この主旨を背景とした考察を行う。

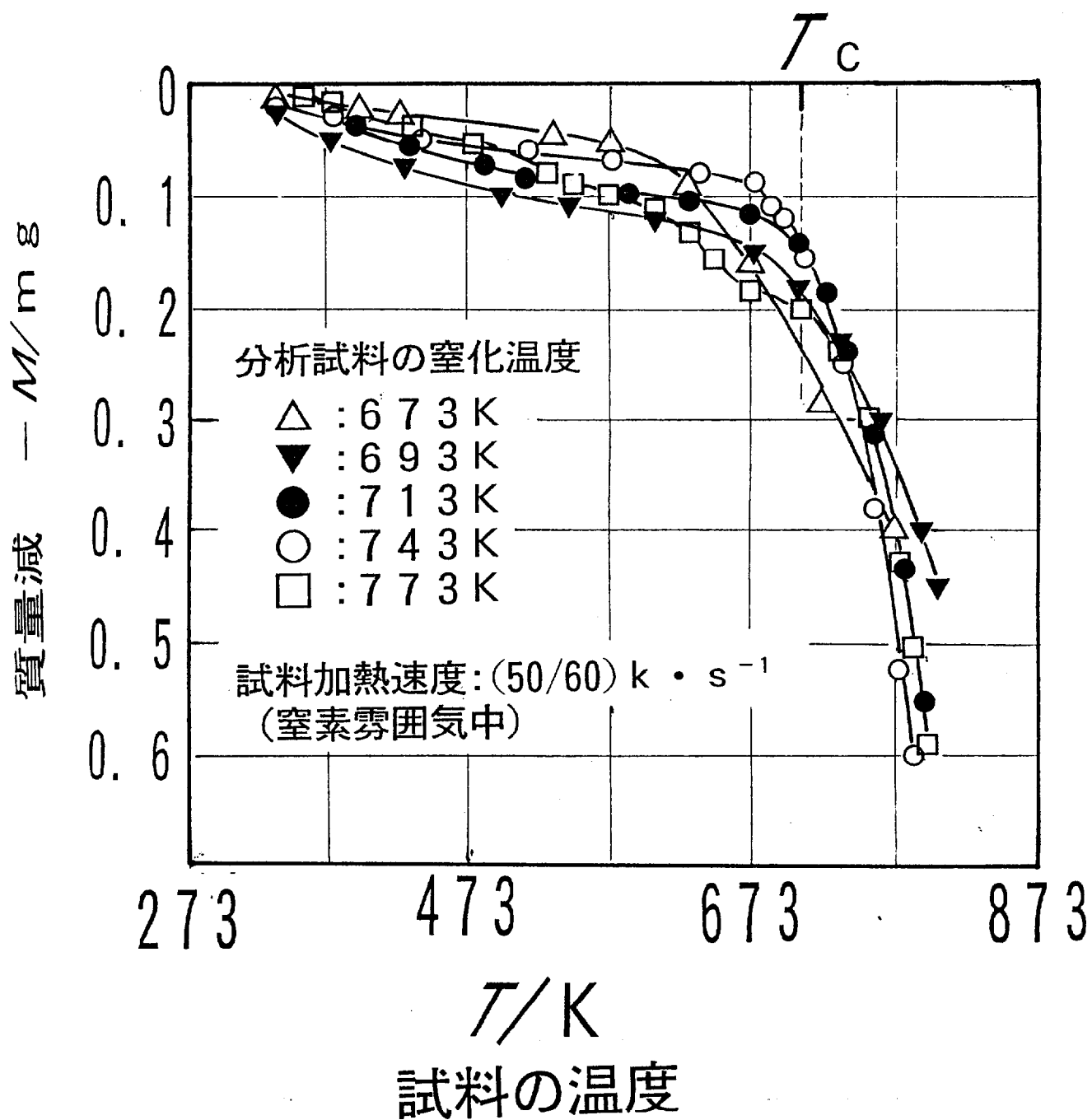


図3. 2 窒化SUS304鋼の熱質量分析結果

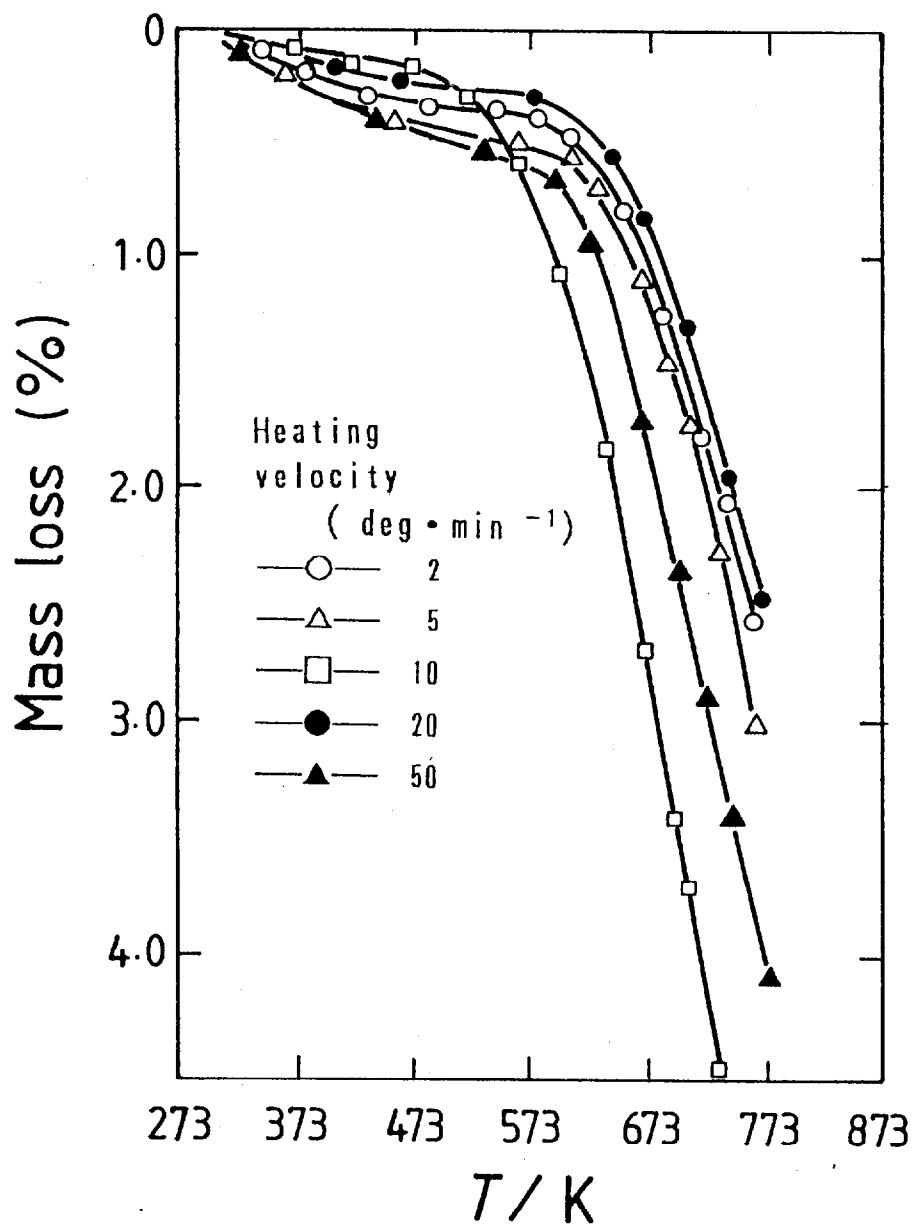


図3. 3 SUS304鋼の熱質量分析結果
昇温速度と質量減少量の関係
673 K、32.4 ks窒化

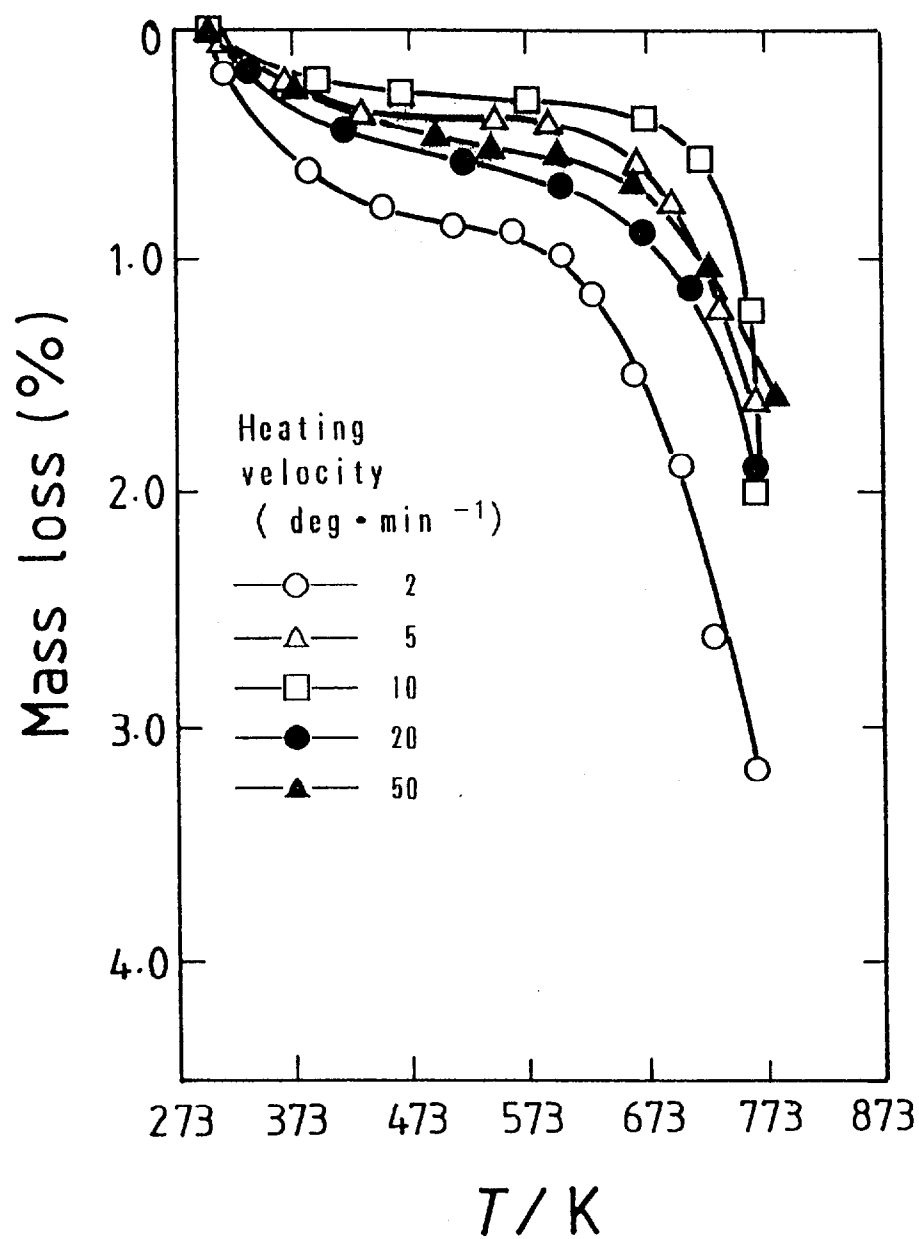


図3. 4 SUS 304 鋼の熱質量分析結果
昇温速度と質量減少量の関係
693 K、23.4 ks窒化

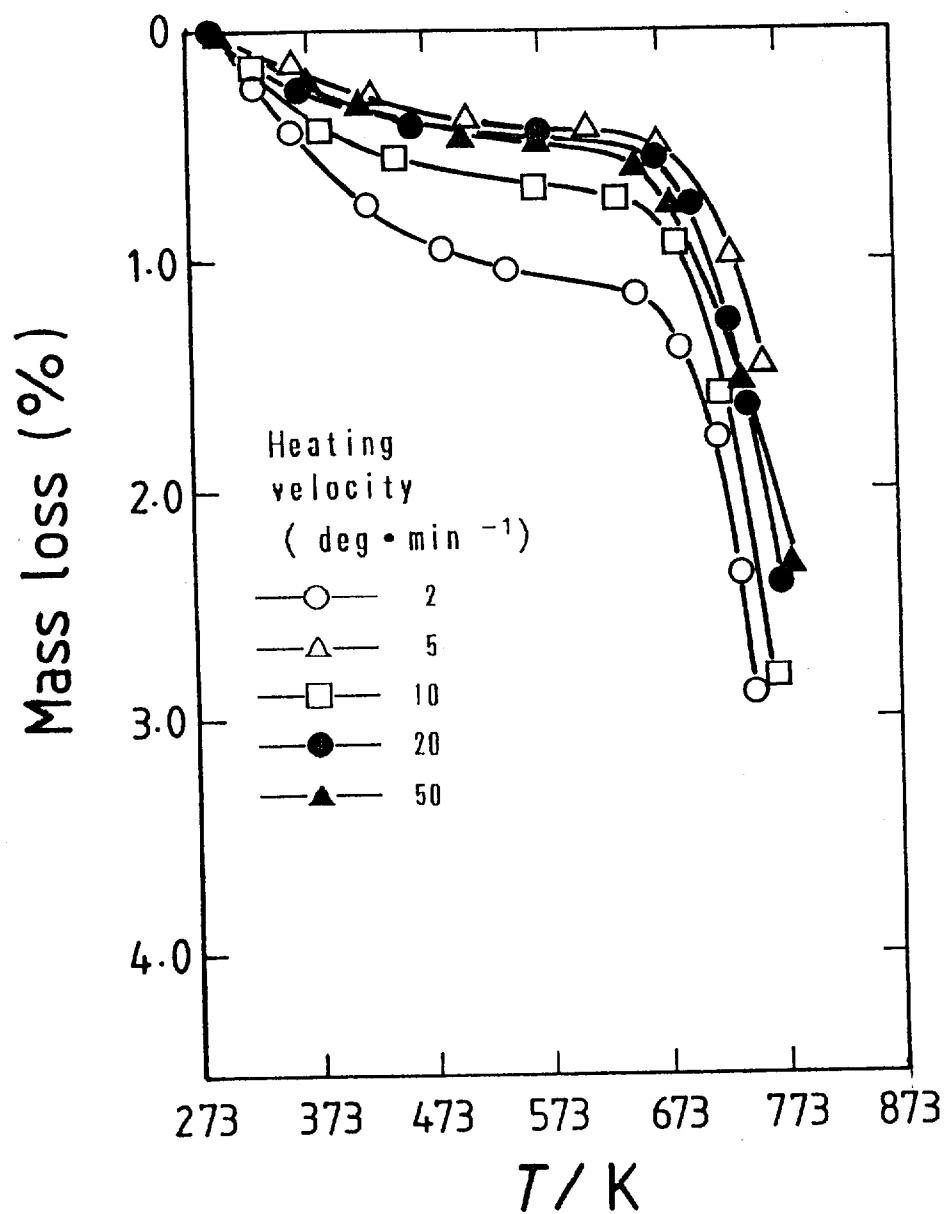


図3. 5 SUS 304鋼の熱質量分析結果
昇温速度と質量減少量の関係
713 K、23.4 ks窒化

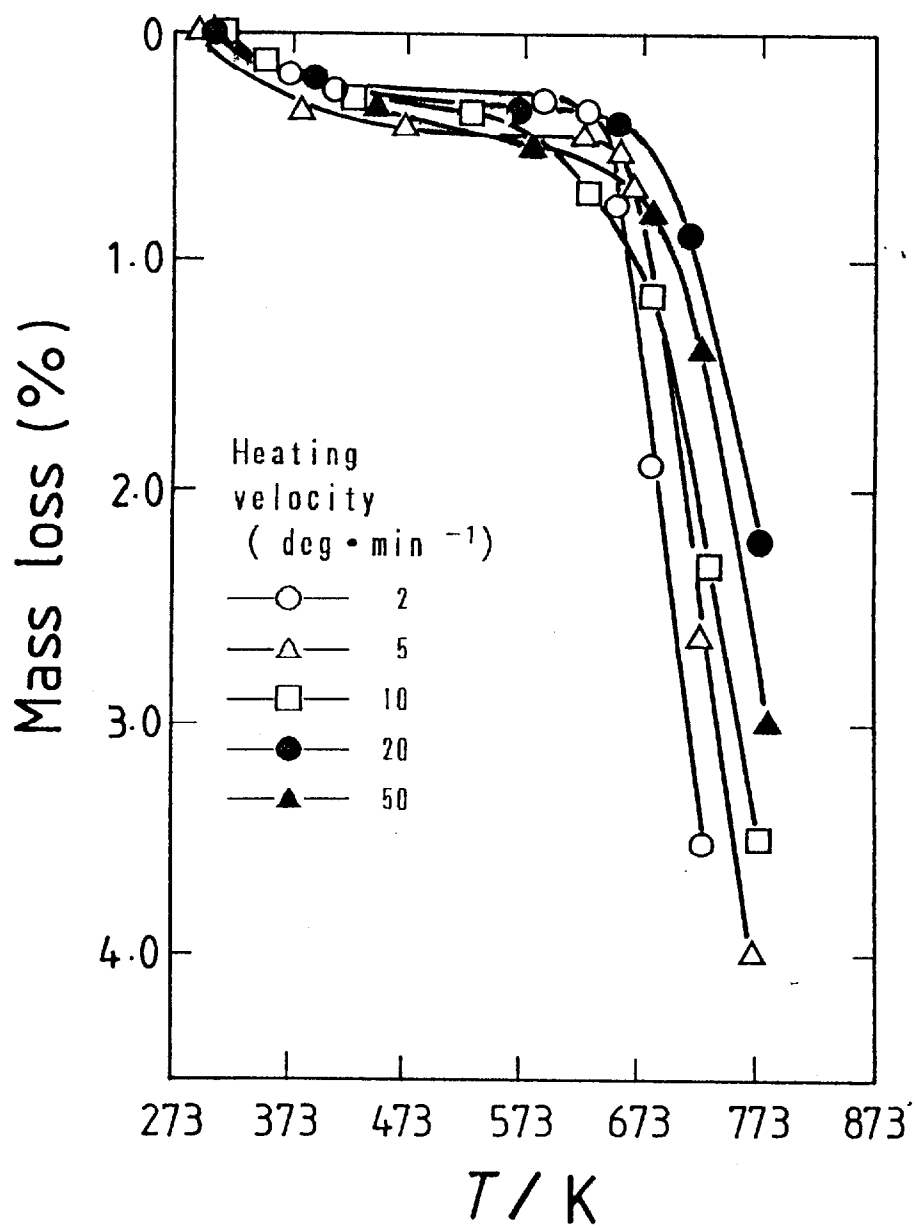


図3. 6 SUS304鋼の熱質量分析結果
昇温速度と質量減少量の関係
743 K、23.4 ks窒化

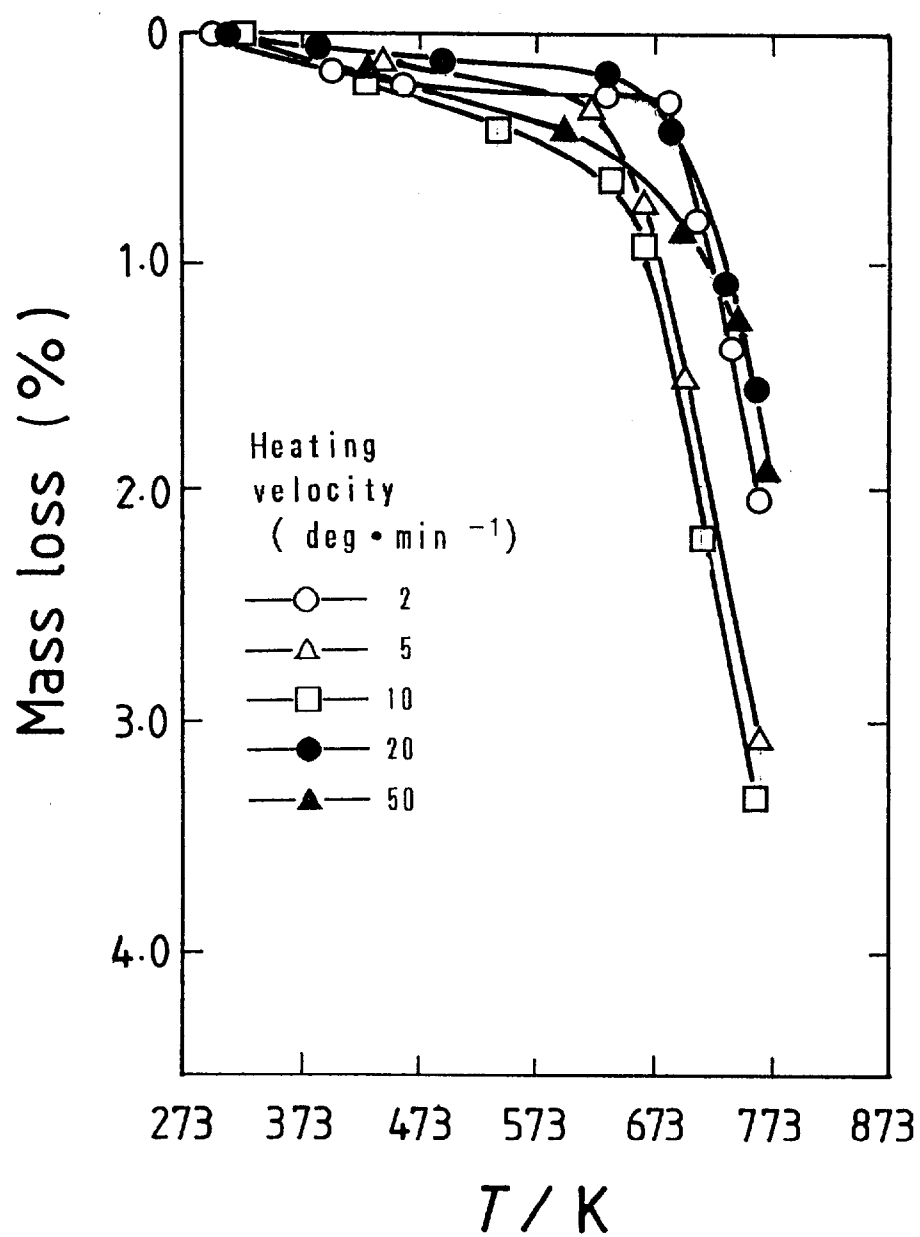
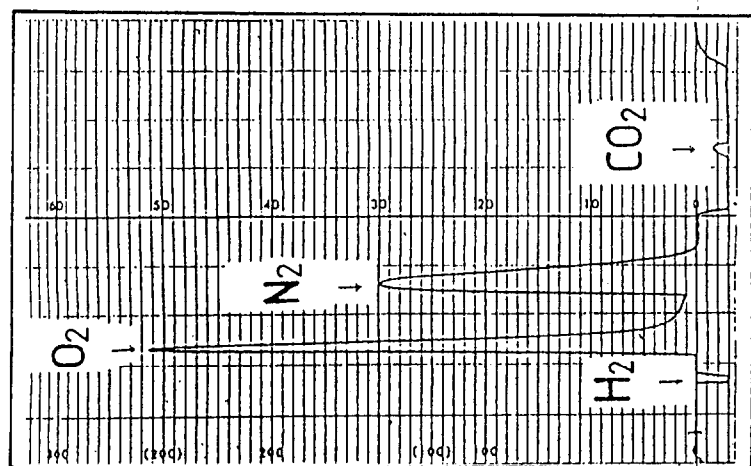
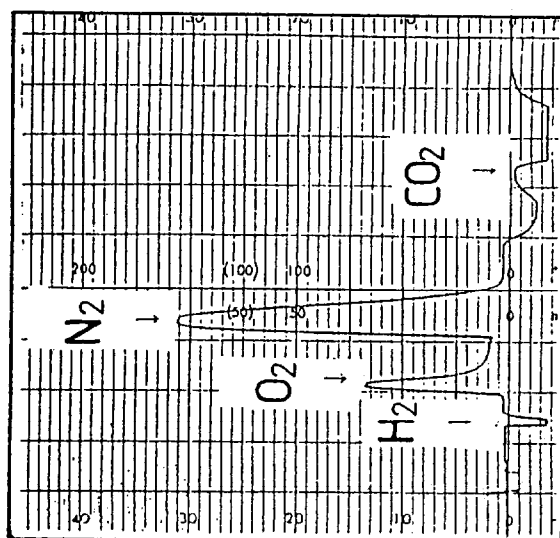


図3. 7 SUS 304 鋼の熱質量分析結果
昇温速度と質量減少量の関係
773 K、23.4 ks 窒化



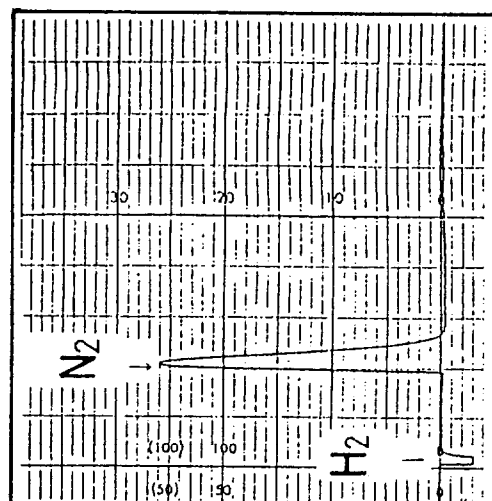
A

試料加熱温度 373 K



B

513 K

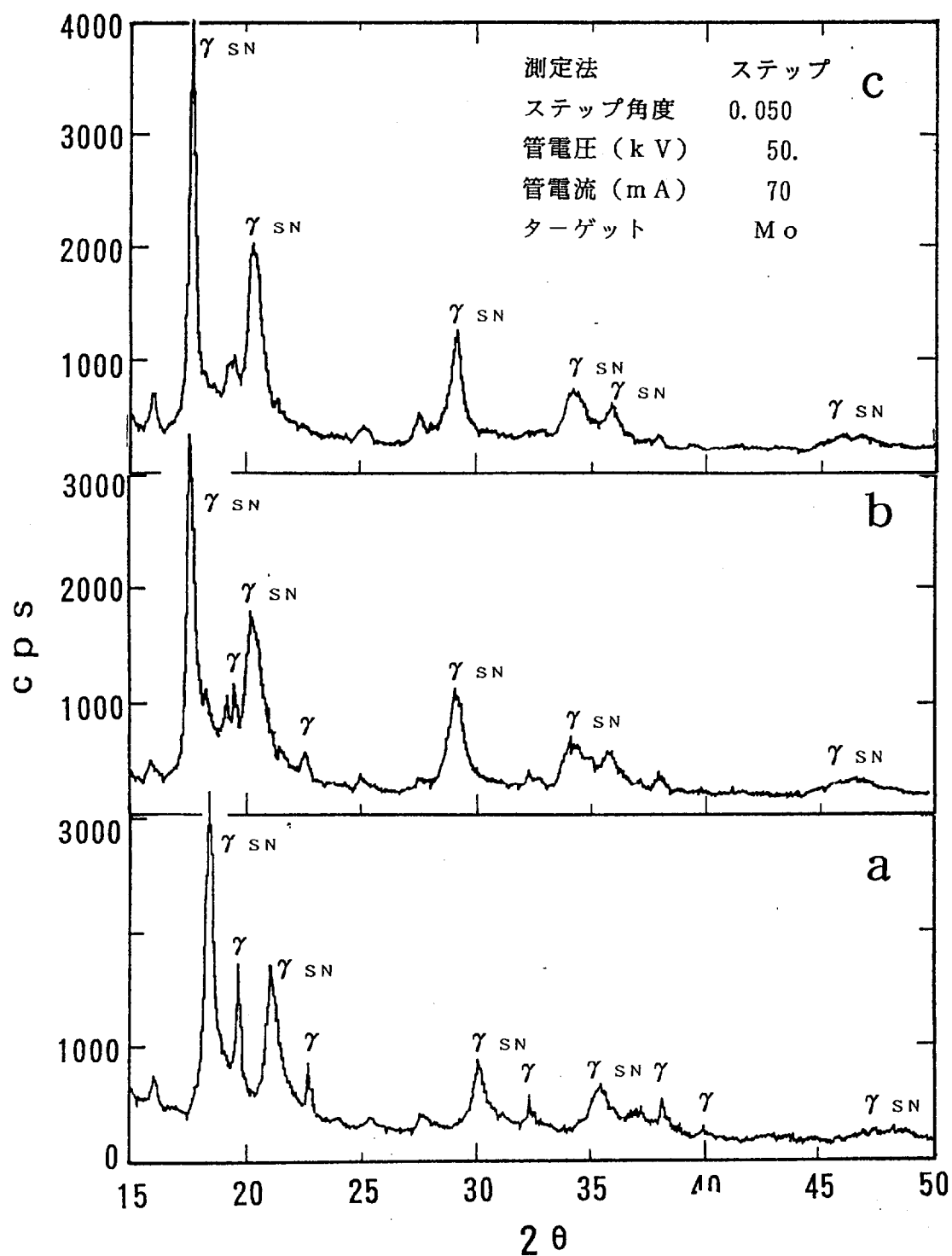


C

773 K

図3. 8 窒化試験片の加熱発生ガスのクロマトグラム

窒化条件 743 K, 23. 4 k s



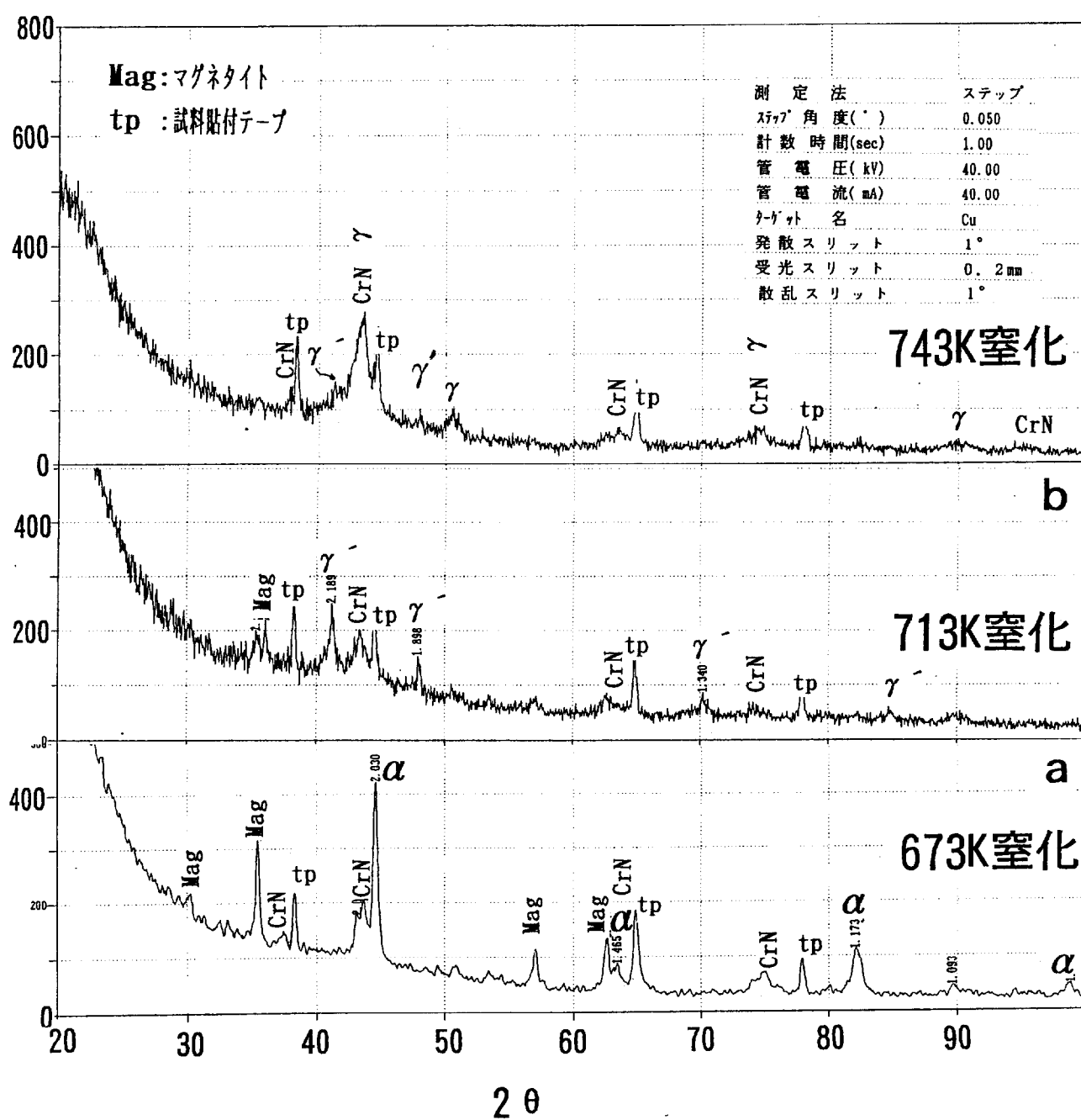


図3. 10 熱質量分析後試料のX線回折図形

a; 窒化温度673K, b; 713K, c; 743K.

3. 4. 1 γ_{SN} 相の熱的安定性と分解反応

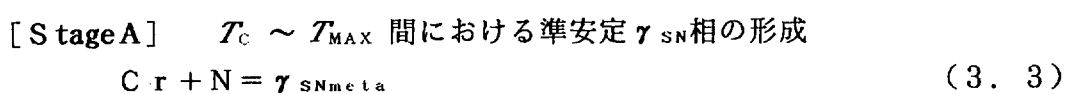
T_c を跨ぐ各温度において SUS 304 鋼を窒化し、それらの熱質量分析を行なった結果、各試験片は加熱昇温速度にかかわらず、それぞれ T_c 付近 (約 673 K) において窒素ガス発生による著しい質量減少を示した。ただし、673 K 窒化の試験片のみはやや低い温度から質量減少を呈した。この試験片から発生した窒素ガスは、Zhang が指摘した通り [3]、Cr 窒化物フリーの γ_{SN} 相の分解によるものと見られる。表 3. 3 によれば、熱質量分析後、フェライト (α 相) CrN が検出されているので、この窒化層は 773 K まで昇温する間に次のような反応を起こしたと考えられる。



合金元素の Cr のほとんどが CrN に変化したとすれば、この α は Fe-Ni 系状態図上のフェライトか、あるいは窒素マルテンサイトの可能性もある。一方、713 K および 743 K 窒化の窒化層は、第 2 章の図 2. 19 と図 2. 23 から推察されるように γ_{SN} 相のみから成る窒化層ではなく CrN と $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ が γ_{SN} 相中に析出した層が形成される。つまり、最初からこれら窒化物が存在する状態で熱質量分析が行なわれたので、表 3. 3 に示した $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ は少なくとも (3. 2) 式とは無関係であるが、CrN と $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ の一部は γ_{SN} 相の分解により生成した可能性がある。しかし、 T_c 以上のこの両温度においてフェライトが検出されなかった点は不明であるが、いずれにしても、この温度域において形成された準安定 γ_{SN} 相が分解反応を起こし窒素ガスを発生したと考えられる。表 3. 3 のように各試料の熱質量分析後に同定される相は異なるものの、 T_c 上下の温度で形成された γ_{SN} 相が、いずれもこの T_c 付近で分解 (変態) し窒素を著しく放出する特徴があることが判った。この過程は、図 2. 37 の γ_{SN} モデルの Stage B が 1 回だけ起きたことである。

図 3. 11 a および b は、それぞれ 673 K 窒化の SUS 304 鋼およびそれを Ar 中で 873 K において 3. 6 k s 再加熱したものの組織である。窒化したままの γ_{SN} 相は、マープル試薬による腐食に対しても銀白色の金属光沢を保っているが、加熱により、それは黒灰色に腐食された層に変化していると同時に、その下部に新しい拡散層を形成している。この様に、加熱により分解する γ_{SN} 相は、(3. 2) 式の様な窒素ガス放出直前に、 $\underline{\text{N}}^*$ の内部拡散を起こしているものと認められる。この際析出した窒素原子は、 γ_{SN} 相分解のエンタルピーの一部を受けて拡散したことは疑いを入れないであろう。

以上のような見地から、図 2. 37 の γ_{SN} モデルの各 Stage を推定される反応式を導入して示めすと次のように表せる。



[Stage B] 準安定 γ_{SN} 相の分解と特別に活性な窒素原子 ($\underline{N}^*$) の析出

$$\gamma_{SNmeta} = [CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N] + \underline{N}^* \quad (3.4)$$

[Stage C] 準安定 γ_{SN} 相の再生

$$[CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N] + \underline{N} = \gamma_{SNmeta}^* \quad (3.5)$$

[Stage D] 再生準安定 γ_{SN} 相の分解と $\underline{N}^*$ の析出

$$\gamma_{SNmeta}^* = [CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N] + \underline{N}^* \quad (3.6)$$

Stage A の $\underline{Cr}$ は合金内の固溶 Cr 原子、 $\underline{N}$ は固溶窒素原子を意味し、 NH_3 の解離によって絶えず十分に供給される。 γ_{SNmeta} 相は合金表面直下に形成された準安定 γ_{SN} 相であり、第2章で述べた通り著しい窒素過飽和固溶状態で窒化層を構成する。Stage B は、窒化促進機構の核心段階である。十分多量の γ_{SNmeta} 相においてその微量が反応し、エンブリオ的な $[CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N]$ と $\underline{N}^*$ が析出される過程である。つまり、窒素をほとんど固溶できない化合物 CrN と $\gamma' - (Fe, M)_4 N$ の析出が、周囲が著しい窒素過飽和の γ_{SN} の中でさらに $\underline{N}^*$ 析出を伴って起きた状況である。このような状況下において析出した窒素であるから $\underline{N}^*$ はさらに著しい過飽和状態に置かれる羽目になる。されば、この $\underline{N}^*$ 原子が前章で指摘したような析出反応のエンタルピーの影響を直接受け合金内部へ激しく拡散すると考えるのは自然であろう。またエンブリオ的な $[CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N]$ は周囲の豊富な γ_{SN} 相に囲まれ、それに吸収され、分解時より若干低濃度の γ_{SN} 相に変化する可能性が考えられる。同時にそれは NH_3 から供給される窒素により、次の Stage のように、その濃度を再び高められれば、再度の分解反応に預かることも可能であろう。

Stage C は、 $[CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N]$ と $\underline{N}$ による γ_{SN} 相の再生反応である。 γ_{SNmeta} 相と γ_{SNmeta}^* は再生されたこの相を意味し、Stage A において処女生成された γ_{SNmeta} 相とは質的には同じであるが、生成する場所と反応は別である。

Stage D は、 γ_{SNmeta}^* 相の分解反応で $\underline{N}^*$ 析出を伴う Stage B の機構と本質的に同じである。また Stage A を合金表面の窒素固溶反応と考えれば、その γ_{SN} 相は NH_3 の窒化ポテンシャルと平衡した窒素濃度を維持しているが、 NH_3 と接触を絶たれた合金内部では CrN 析出の駆動力が働らき、エンブリオ的な $[CrN \cdot \gamma' - (Fe, M)_4 N]$ の生成が窒化層内の所々において確率的過程の現象として起きる。

3.4.2 $\underline{N}^*$ の迅速拡散の可能性

さて、 $\underline{N}^*$ の発生を前提とした図2.37の Stage A において反応(3.3)式が起きることにより、この $\underline{N}^*$ がどの程度の活性化状態(局所的な高温)に置かれるかを推定みる。いま、SUS304鋼組成を73Fe-18Cr-9Ni [質量%] と置き、その100gすべてが準安定 γ_{SN} 相(窒素含有量 c_N : 約30原子%)に変化した場合を考える。図3.12Aは金属原子100個からなるこの相(計算上44個の $\underline{N}$ を含む)の2次

元の模式図である。これらN原子はCr原子のまわりに引かれて集まり、且、中心部分にCr・N集合体が形成し易い状態として敢えて示してある。図3. 12 Bは中心部にCr原子18個とN24個から成るCr・Nクラスターが形成され、 $\gamma'-(Fe, Ni)_4N$ として20個のNが配分された状態を、同じく模式的に示した。このようなクラスターから化合物としてのCrNが析出する場合を以下のように扱う。

まず、第2章で確かめられたように、この準安定 γ_{SN} 相に含まれる約30原子%Nの濃度は、CrNと $\gamma'-(Fe, Ni)_4N$ 両相に配分結合される化学量論組成より過剰であることが重要な鍵である。

さて100gのSUS304鋼の金属元素の全mol数は約1.81molである。よって30原子%Nの準安定 γ_{SN} 相のNのmol数(x_N)は0.774molとなる。この準安定 γ_{SN} 相が変態してCrNと $\gamma'-(Fe, Ni)_4N$ に結合する窒素は

$$\begin{array}{rcl} \text{CrNの分} & & = 0.346 \text{ mol} \\ \gamma'-(Fe, Ni)_4Nの分 = (1.307+0.153)/4 & & = 0.365 \text{ mol} \\ \text{合計} & = & \underline{0.711 \text{ mol}} \end{array}$$

この変態反応の前後における固溶窒素の収支は、故に表3. 4のように整理できる。

表3. 4 準安定 γ_{SN} 相分解反応に伴う固溶窒素の配分

[準安定 γ_{SN} 相] 中のNのmol数	[CrN、 $\gamma'-(Fe, Ni)_4N$] 中のNのmol数	N [*] のmol数
0.774 (10.84g)	0.711 (9.95g)	0.063 (0.86g)

このN^{*}の量は準安定 γ_{SN} 相中の全固溶窒素の約8%に相当する。この様子を図3. 12 Bに模式図として示した。(Fe, Ni)₄Nに漏れなくNが結合したとして、残る24個のNと18個のCrからなるクラスターが形成され、その中からCrN相が析出すれば、化合物として結合に与かれない窒素6個が遊離する。この状態でこれら遊離された窒素原子の振舞いと拡散促進現象に対する影響を以下、半定量的に論ずる。

まず、関係する各物質の熱的物性を表3. 5に示した。

表3. 5 各物質の熱的物性と密度

	生成熱(- ΔH°) cal/mol	熱容量:C _p (750K) cal/K.mol	比熱 cal/g.K	密度 g/cm ³
CrN	29,400	12.76		6.1 *
Fe ₄ N	2,600	32.92		7.25*
SUS304			0.12	7.93
固溶N※		3.0 (C _v)		—

* 格子定数より計算

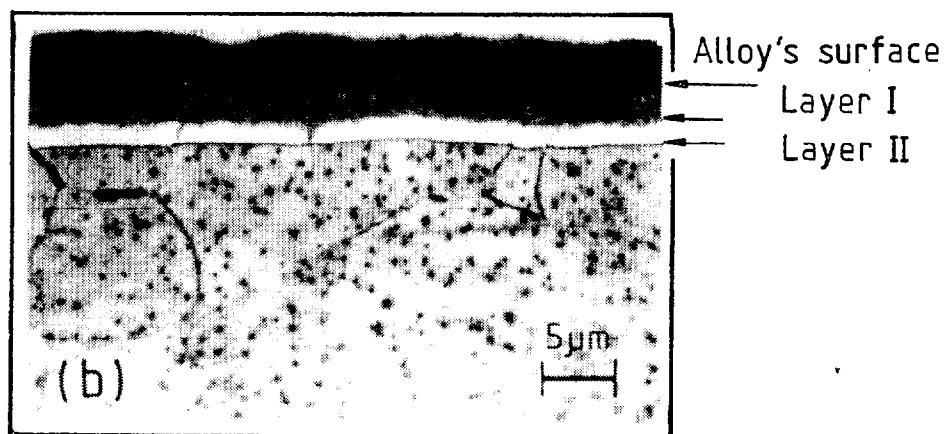
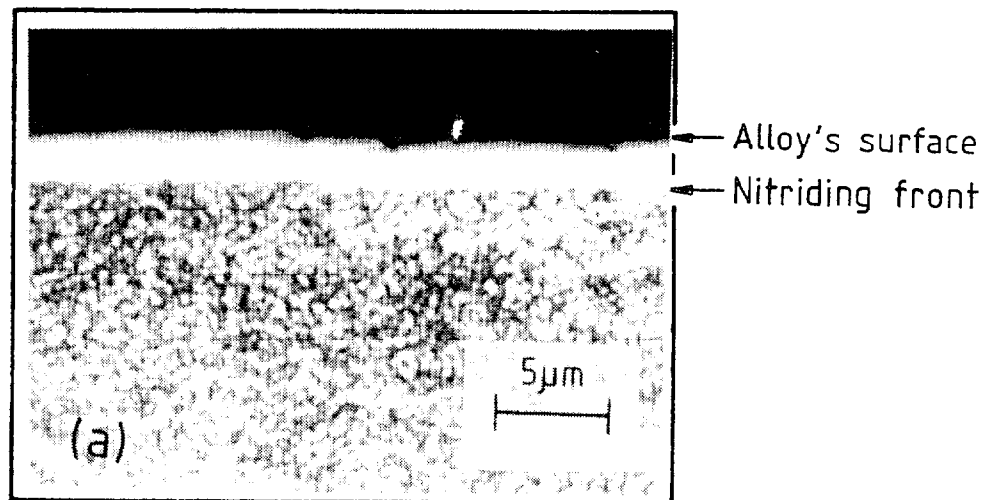


図3. 11 γ_{SN} 相 (SUS304鋼) の再加熱による組織変化

a : 673 K, 7.2 ks 窒化

b : a 試験片を 873 K, 3.2 ks, Ar 中加熱

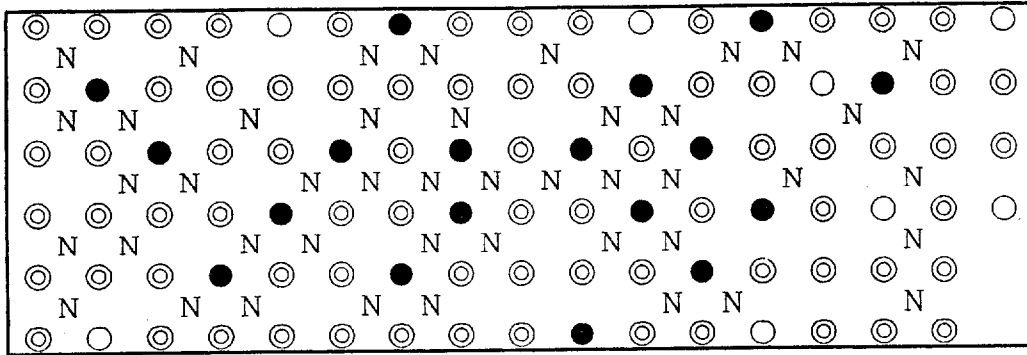


図3. 12A SUS304鋼の準安定 γ_{SN} 相 (30原子%N)
 の2次元モデル (金属原子100個)
 ◎: Fe原子 73個
 ●: Cr原子 18個
 ○: Ni原子 9個
 N: 固溶窒素原子 44個

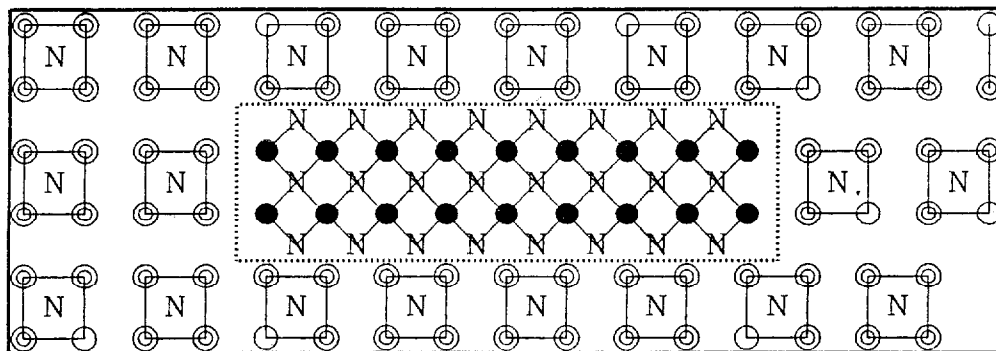


図3. 12B 準安定 γ_{SN} 相中にCr・Nクラスター (Cr18個、N24個)
 と20個の $\gamma'-Fe_4N$ が形成した状態。このクラスターから
 CrN相が析出すれば6個のN* がCrN/ $\gamma'-Fe_4N$ 相の
 間に遊離される。 図3. 12Aの状態からCrN相析出まで
 瞬時にして変化したとすれば、その反応熱によりこの両相間の
 温度差は瞬間的に2000度を越える計算である。

いま、上述のような110.8gの準安定 γ_{SN} 相(N含有量、約10.8g)の容積は、約14cm³と計算される。温度750Kにおいてこの相が変態した場合のエンタルピー変化とその系の温度上昇を断熱的に荒く見積もれば以下のようなものである。表3.6はエンタルピー変化の見積もりである。

表3.6 準安定 γ_{SN} 相(110.8g)の変態のエンタルピー変化

反 応	$-\Delta H_{750K}$
CrN生成(0.346mol)による分	約10170cal
$\gamma'-(Fe,Ni)_4N$ 生成(0.365mol)による分	約 950cal
	合計 約11120cal

表3.4に示した未結合の N^* (0.063mol)はこの系の中に閉じ込められているので、その比熱は単原子分子気体の定容分子熱(C_V)近似として扱う

3.4.2.1 反応熱による系の温度上昇分の概算

まず、析出による局在的な温度上昇が考えられ、CrNの析出に対して表3.5の熱容量と生成熱から断熱的な上昇温度： ΔT は

$$\Delta T = -\Delta H_{750K} / (C_P \times x_{CrN}) \sim 2300 \text{度} \quad (3.7)$$

ここに x_{CrN} はCrN相のmol数である。故にこのCrN相は局部断熱的に温度750Kから3050Kに上昇すると見積もられる。ついで、 $\gamma'-(Fe,Ni)_4N$ に対しても同様の演算で $\Delta T \sim 78$ 度程度(約850Kに上昇)となる。

さて、30原子%の準安定 γ_{SN} 相が変態し、図3.12BのようなCr・N集合体からさらにCrN相と $\gamma'-(Fe,Ni)_4N$ 相とが分離して生じた場合、CrN相の析出場所が最も高温になり、両相との間には、約3050K(CrN相側)－850K(γ' 相側)の著しい温度勾配が生ずる。特にこの両相の間で結合に与けられない遊離窒素(N^*)はその易動度に著しい影響を受け、その拡散定数は飛躍的に高められる筈である。しかし以上の取扱は極めて単純で、全反応は断熱的、且瞬時に進行し、さらにCrN相局部の温度上昇のみに注目し熱伝導によるエネルギー散逸を全く無視している場合である。

次に、やや実際の扱いとして系の均熱化を考えた温度上昇を見積る。表3.5の熱的データを基に、系の平均熱容量(C_{AV})から断熱状態で系全体が均熱化した温度を概算すると、110.8gの準安定 γ_{SN} 相が分解した状態の C_{AV} は次の(3.8)式で与えられ、

例えば $\gamma'-Fe_4N$ の C_V (約29.25cal/K,mol)は、 $\gamma-Fe$ 4mol分の C_V 約28cal/K molに、1molのN単原子分子としての C_V 約3cal/K,molを加えた値(31cal/K,mol)に近似する。

$$C_{AV} = [C_P \cdot n]_{CrN} + [C_P \cdot n]_{\gamma} + [C_P \cdot n]_{N^*} \quad (3.8)$$

$$= 16.6 \text{ (cal/K} \cdot 110.8g_{SN})$$

C_{AV} は16.6 cal/K $\cdot$ 110.8g $_{SN}$ となり、平均化した温度上昇 (ΔT)は次式で求まる

$$\Delta T = 11120 \text{ cal (cal/110.8g}_{SN}) / 16.6 \text{ (cal/K} \cdot 110.8g_{SN})$$

$$\sim 700 \text{ K、}$$

系内の均熱化による温度上昇は約1450 Kに達する。この場合も熱伝導によるエネルギー散逸を無視しているので、その散逸が仮に50%であれば、系の温度は1100 K程度に見積もられる。この場合、拡散がアレニウス式を満足し(実験結果の図2.4, 6および9のように)、且エントロピー項は一定として取り扱えば、 N^* の拡散に対して以下の式を当てはめて扱える。

$$D_{T_1} = D_0 \exp(-\Delta H / R T_1) \quad (3.9)$$

$$D_{T_2} = D_0 \exp(-\Delta H / R T_2) \quad (3.10)$$

$\Delta H = -40260 \text{ cal/mol}$ 、 $T_1 = 750 \text{ K}$ (窒化温度)、 $T_2 = 1100 \text{ K}$ (系の上昇温度)としてこれらを(3.9)および(3.10)式にそれぞれ代入して D_{T_2} / D_{T_1} の比を概算すると、次式から分かるように N^* の易動度が著しく増大する可能性が示される。

$$D_{1100K} / D_{750K} = \exp(-\Delta H / 1100 R) / \exp(-\Delta H / 750 R)$$

$$= 5.1 \times 10^3 \quad (3.11)$$

つまり、750 Kの準安定 γ_{SN} 相が変態してCrN相、 $\gamma' - (\text{Fe, Ni})_4\text{N}$ 相が析出された場合、そこに結合に与かれない N^* が生じる可能性が高く、その系内が断熱されている状態であれば、その温度は主にCrN析出のエントルピー減少による熱エネルギーのため約1100 Kに達し、 N^* は著しく励起され、その拡散係数が約 5.1×10^3 倍となるほど速く拡散する可能性がある。これをEinsteinの式により窒化層形成厚さ(ξ)に対して比較すると

$$\xi^2_{750K} = 2 D_{750K} t \quad (3.12)$$

$$\xi^2_{1100K} = 2 D_{1100K} t \quad (3.13)$$

t = 一定とおいて

$$\xi^2_{1100K} / \xi^2_{750K} = 2 D_{1100K} / 2 D_{750K} \quad (3.14)$$

$$(\xi_{1100K} / \xi_{750K})^2 = 5.1 \times 10^3$$

$$\xi_{1100K} \sim 72 \xi_{750K} \quad (3.15)$$

ここに、 D および δ の下付き記号はそれぞれの温度である。この様に N^* 生成を想定すれば、オーステナイト相中の熱活性化過程で形成される窒化層厚さに比較して、SUS304鋼ではその72倍程度の厚さの窒化層が形成される見積もりとなる。この見地から以後、 N^* を拡散励起窒素と呼称する。

以上のような概算から表3. 7に実験結果を基準とした各種計算上の窒化層厚さを整理して比較した。

表3. 7 窒化層厚さ：実験値と計算値（熱活性過程および γ_{SN} モデル）との比較

温度 /K	窒化層厚さ/ μm (窒化時間：25.2ksとして計算)					
	実験値		計算値		窒化促進度	
	ξ_{Exp}^*	$\xi_{\gamma Fe}^{**}$	ξ_{304L}^{***}	$\xi_{N^*}^{****}$	ξ_{Exp} / ξ_{304L}	ξ_{N^*} / ξ_{Exp}
773	50	7	1	$48 \xi_{\gamma Fe}$	50	$0.96 \xi_{\gamma Fe}$
823	70	10	1.5	$21 \xi_{\gamma Fe}$	47	$0.46 \xi_{\gamma Fe}$

* 本文第2章、図2.8より。 ** $\xi_{\gamma Fe}^2 = 2 D_{\gamma Fe} t$ より計算、本文第2章、図2.11、 $D_{\gamma Fe}$ 、 D_0 値は、Grieversonの文献値より。 *** 本文第2章、図2.11の菊池、田中の文献値より。 ****上記(3-11)式の演算より。

以上の粗い見積もりから、 ξ_{N^*} が相当大きな値となり、且つ実測定値 ξ_{Exp} も、 $\gamma-Fe$ およびSUS304鋼中における窒素拡散定数から求まる $\xi_{\gamma Fe}$ と ξ_{304L} に比べると各段に大きい、窒化促進度(ξ_{N^*} / ξ_{Exp})は1以下の値をとった。これはエンタルピーの散逸を50%と見積もった結果であるが、773Kの場合はむしろこの見積もりが妥当であったともいえる。823Kの促進度が低いことは、この散逸と N^* へのエネルギー配分とを低く見積もり過ぎた結果であろう。いずれにしても ξ_{Exp} の値は $\alpha-Fe$ 中の窒素拡散過程としては小さ過ぎており($\xi_{\alpha Fe}$ を773Kで見積もると、約440 μm)、この ξ_{Exp} の厚さの解釈が $T_{MAX-MIN}$ 遷移と共に従来未解決の問題であった。

さて以上の機構を模式的に図示したのが図3. 13および14である。図3. 13は、窒化中のSUS304鋼表面下に形成されている準安定 γ_{SN} 相内に図3. 12BのようなCrN相の析出が所々に生じた場合を示している。合金表面では NH_3 解離による吸着窒素(N_{ad})と準安定 γ_{SN} 相の表面窒素濃度は平衡している。しかし、 N_{ad} との接触を絶たれた表面直下およびそのわずかな内部では熱力学的にクロム窒化物析出の駆動力の下におかれる。この相内の所々に局所的、且微小に析出したCrN相を図中斜線の菱形で示した。図中abcの経路を通る窒素原子は通常の熱活性過程で拡散するが、他方opqの経路は、p点に置いて図3. 12BのようなCrN析出と N^* 生成の影響を受ける。この局所での温度上昇を N^* の化学ポテンシャル上昇として、図3. 13に対応させて模式的に示したものが図3. 14である。図3. 14中においてポテンシャル勾配； $\mu_{N_{ad}} \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c$ の下で形成される窒化層を準安定 γ_{SN} 層およびSUS304L鋼内の窒素拡散からのものとすれば、 $\mu_{N_{ad}} \rightarrow o \rightarrow b \rightarrow p \rightarrow q$ 勾配が N^* 生成過程を考慮した場合である。深さbに相当する局所位置pにおいて図3. 12Bのような機構で N^* が生成し窒化のポテンシャルが上昇した場合を示している。以上のような機構を前提とすれば著しく成長速度が早いSUS304鋼の窒化層成長機構を可能性として説明できるが、図2. 37の γ_{SN} 機構で

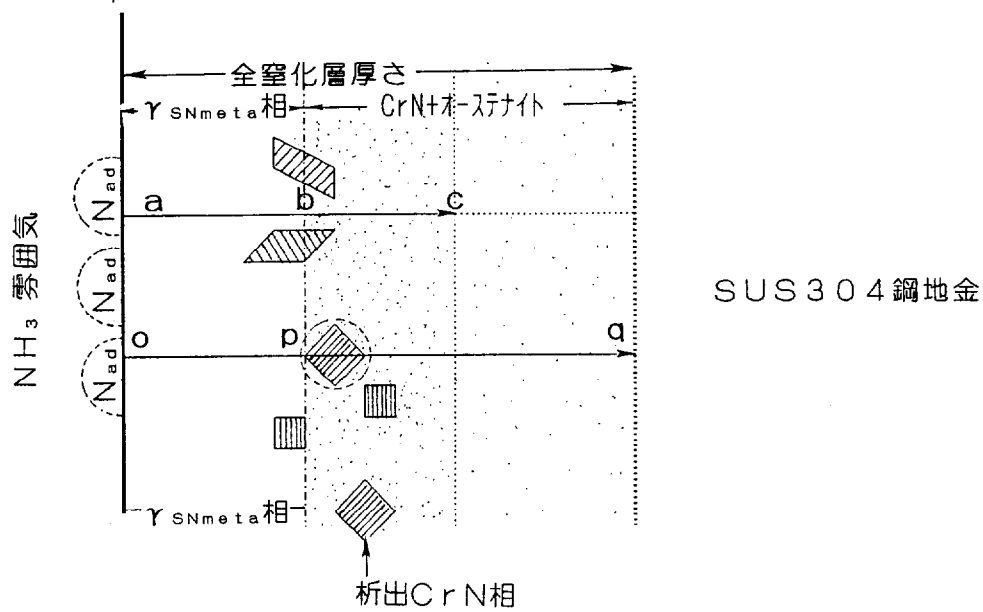


図3. 13 γ_{SNmeta} 相内での局所的CrN析出の模式図

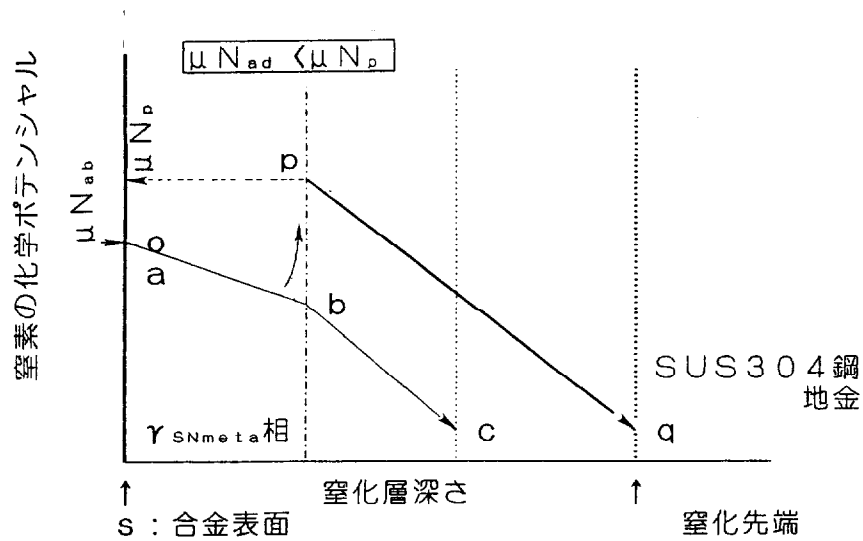


図3. 14 気相/合金表面および窒化層内部の窒素ポテンシャル勾配
 $\mu_{N_{ab}} / a / b / c$: γ_{SNmeta} 相の変態が起き無い時
 $\mu_{N_{ab}} / a / b / p / q$: γ_{SNmeta} 相の変態が起きた局部
 局部pは断熱的に1400K程度に昇温する。
 $\xi_{S-q} = \xi_{Exo}$ 、 $\xi_{S-c} = \xi_{304L}$
 $\xi_{S-q} / \xi_{S-c} \sim 50$ (表3. 7より)

は、ここで議論したCrN析出を($\text{CrN} \cdot \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$)のエンプリオとして扱い、これが準安定 γ_{SN} 相中に再固溶されるとした。しかし、一旦析出して安定な析出物の再固溶は、温度を上げて固溶体領域まで持ち来さなければ一般には観察されない現象である。一方、($\text{CrN} \cdot \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$)のエンプリオを、例えば時効合金に認められるG. P. ゾーンに相当するとして扱えば、この再固溶の問題は2段時効における復元[4-6]に関連づけて議論できる。この関連づけにおけるひとつの問題は、復元における(G. P. ゾーン形成) - (その再固溶) - (G. P. ゾーン形成)のサイクルは、温度の上げ下げを人為的に行う過程で発現する現象であり、図2・37の機構は周囲の温度が一定に保たれた下での、準安定 γ_{SN} 相中の現象である点にある。ただ、この相の存在が NH_3 ガスにより著しく高濃度の固溶窒素を供給され、且維持され続ける点が重要な相違点である。G. P. ゾーン形成反応の際の発熱および吸熱の問題は浅野、平野の研究があるが[7]、当該現象に対する詳しい議論と検討は第4章の考察にゆずることにする。

以上が N^* 析出を伴う準安定 γ_{SN} 相の分解と再生のサイクル機構によって窒化促進が維持される考えの要点である。また、窒化促進は窒素原子が現実に迅速に輸送された事実によって保障されなければならない。前述のように N^* はCrN析出そのものがその場で産み出すものであるから、析出反応のエンタルピーを直に授かり著しく活性化され、統計熱力学的に与えられる拡散の活性化エネルギーを遥かに越えた窒素原子として存在すると考えられる。この機構によって N^* が窒化層のあちこちで少なからず生成すれば、窒化層の迅速な成長は十分考えられる。また、実際の過程において著しく窒素高濃度の γ_{SN} 相内および窒素が固溶している窒化層内を拡散するのであるから、それらの窒素原子との衝突も考えられる。その際、それらの原子は N^* とエネルギーを交換し、換わって窒化促進を担うことになるであろう。つまり、ビリヤードの玉突きのような機構により N^* が授かったエンタルピーは拡散と熱伝導により散逸され、ある深さ以上でその影響は消失されるであろう。せんずる所、図2・37のStage B $\rightarrow$ C $\rightarrow$ D $\rightarrow$ Bのサイクルによる N^* の継続的な生成が、著者の提案した γ_{SN} モデルの根幹である。本章の各実験結果はこの機構モデルのStage Bを補償し確認したものである。つまり、準安定 γ_{SN} 相は T_c 以上の温度で不安定となり窒素を放出して分解することの検証であった。この現象を熱質量分析、ガスクロマトグラフィ、X線回折および光学顕微鏡組織観察から検討した結果を以下にまとめる。

3. 5 まとめ

1. 673 K窒化の γ_{SN} 相は約573 Kを越える温度から、693 - 773 K窒化の γ_{SN} 相(準安定)は、約673 Kを越える温度から著しい質量減少を一斉に示し始めた。質量減少速度およびその開始温度は加熱昇温速度にほとんど影響をされなかった。
2. 673 K以下における γ_{SN} 相の質量減少は、吸着ガス(酸素、水蒸気、窒素など)の脱着によると推定され、この温度以上の著しい減量は窒化層内の γ_{SN} 相からの脱窒素のためである。
3. γ_{SN} 相が不活性ガス中において T_c 以上に加熱されると、CrNを析出すると同時に高濃度に固溶した窒素も析出し、その一部は気相中に逃れ、一部は内部に拡散する。

つまり、 γ_{SN} 相の熱的安定性は T_c 以上において破られることが確かめられた。

以上の様に、 T_c 以上の γ_{SN} 相の熱的不安定性と変態による拡散励起窒素 (N^*) 析出が温度 $T_R - T_{MAX}$ 間のオーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度を著しく促進する原因であるとする γ_{SN} 説の見地を、一つの実験的検証を通して示すことができた。次の段階としてこの N^* の拡散に対する励起挙動が直截に観察される実例を示す必要があり、第4章はこの企画に沿った実験を案出し行ったものである。

文献

- [1] Pearson, J., Ende, U. J. C., : J. Iron Steel Inst., Vol. 169 (1953) 52-58
- [2] Hannula, S-P., Nenonen, P., and Molarius, J., : High Nitrogen Steels, Proceed. Inter. Conf., by The Inst. Met. and Soc. Franç Mët., 1988 Edited by Foct, J. and Hendry, A (1988) 266-271.
- [3] Zhang, Z. L. and Bell, T., : Surface eng., 1 (1985) 131
- [4] 幸田成康監修 “合金の析出” 151-152頁, 丸善、1972
- [5] 同上 179-180頁
- [6] Pashley, P. W., Jacobs, M. H., and Veits, J. T., : Phil. Mag., 13 (1968) 51.
- [7] Asano, K., and Hirano, K., : Trans. JIM., 9 (1968) 149-156.

第4章 窒化促進モデルの検証Ⅱ

－ γ_{SN} 相の窒化促進効果－

4. 1 緒 言

第3章では第2章において提起した窒化層成長促進に対する γ_{SN} モデルを検証するため、この相の熱的不安定性を熱質量分析を通じて調べた結果、このモデルの妥当性を間接的に支持する現象を確認した。

さて、準安定 γ_{SN} 相の形成がオーステナイト系ステンレス鋼の化学組成に依存すると考えれば、窒化促進の直接の原因はSUS304鋼の合金組成自体にあることになる。もしそうであるとすれば、この組成の合金をある金属基板の上にめっきできれば、この中にも窒化促進機能の発現を期待できる。第2章の図2. 19の光学顕微鏡組織に示したように、773Kの窒化層内において γ_{SN} 相と認められる組織は表面下10 μm 程度まで存在する。つまり、この γ_{SN} 相内部で不特定かつ多発的に N^* が生成されれば、窒化層の促進的な成長は、図2. 37におけるStage Cの作用の結果と考えられる。このような見地に立てば、 γ_{SN} 相が形成される部分だけがオーステナイト系ステンレス鋼組成であれば、その下の部分は他の合金であっても、つまりめっき基板合金であっても、この合金が窒素を固溶できれば、 N^* 拡散の効果はその基板内部にもおよぶと考えられる。図2. 37のモデルと仮説は上の効果を要求し、かつ実際にこれが確認されれば、この仮説とモデルが検証されたことになる。

従来、強制拡散あるいは高速拡散として多くの実例が挙げられている [1-3]。しかし、それらは、転位および塑性加工等の結晶構造の変形、濃度勾配、高圧、電界、放射線照射、温度勾配などの内的あるいは外的な要因が作用する条件のもとでの拡散定数が、それらの要因が働かない場合よりも大きくなる現象である。さらに、図2. 37に示したモデルは、その内容から上述の強制拡散の範疇に分類されるが、全く新しい仮説である。以上のような見地から、本章はオーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進を含む変則的窒化挙動全体を統一的に解明しようとする本研究の目的にとって、重要な意味を持つ実験である。

4. 2 18Cr-8Ni ステンレスめっきしたアンバーの窒化過程

まず、実験に先立って18Cr-8Ni ステンレス鋼組成のめっき層を持つ合金の窒化を、めっきのない合金のままの窒化過程と比較して検討しておく。条件として、この両試験片を全く同温度、同時間、同一雰囲気の下において処理した場合を考える。めっき基板合金として、めっき層と同じ結晶系のFe-Ni系オーステナイト合金の一種“アンバー”が適当であろう。アンバーはある程度窒素を固溶し窒化層も形成するうえ、固溶窒素は鉄窒化物の形成に与かる傾向にあるため、窒化層はよりNi富化傾向となりフェライト析出のおそれが無いからである。また、フェライト系合金では窒素の拡散定数が大きすぎて窒化深さの比較が困難と考えられる。

さて、図4. 1は両試験片の同一条件窒化後に形成された窒化層の模式図である。こ

の場合、めっき層中での窒素の拡散速度を v_{plate} 、基板アンバー内の速度を v_{invar} で表せば、 v_{invar} に対して v_{plate} が (i) 速い場合、(ii) 同じ場合、(iii) 遅い場合の3通りがあるが、めっき層厚さ δ を拡散する時間が遅滞するため、図4. 1のアンバー基板内におけるの窒素の浸透拡散深さ d_{plate} と無めっきアンバーの深さを d_{invar} との関係は次の3通りである。

- (i) 速い場合： $v_{plate} > v_{invar} \rightarrow d_{plate} < d_{invar}$
(ii) 同じ場合： $v_{plate} = v_{invar} \rightarrow d_{plate} < d_{invar}$
(iii) 遅い場合： $v_{plate} < v_{invar} \rightarrow d_{plate} < d_{invar}$

(i) の場合においてさへ、 v_{plate} が無限に速い時にのみ、つまり、めっきが無いに等しいときにのみ、 $d_{plate} = d_{invar}$ となりうる。だから、(i) 速い場合は、めっき層厚さ δ と d_{plate} の和（表面からのトータルの窒化深さ； ξ ）は d_{invar} より厚くなることはあっても、熱活性化過程の窒素の拡散を前提とする限り、僅かでもめっき層があれば、 $d_{plate} > d_{invar}$ のような場合は、従来の理論と経験に照らしても考えられないことである。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進モデルは、図4. 1において、 $d_{plate} > d_{invar}$ を要求するものである。以下は、実験によりこの検証を試みるが、そのために最も重要な点は、望む Fe-Cr-Ni 組成の合金めっき層が得られることである。そのため、本章の構成は、先ず合金めっき層の形成とその化学組成の検討（実験Ⅰ）、次いで、目的に合う組成のめっき試験片の窒化处理（実験Ⅱ）の順となる。

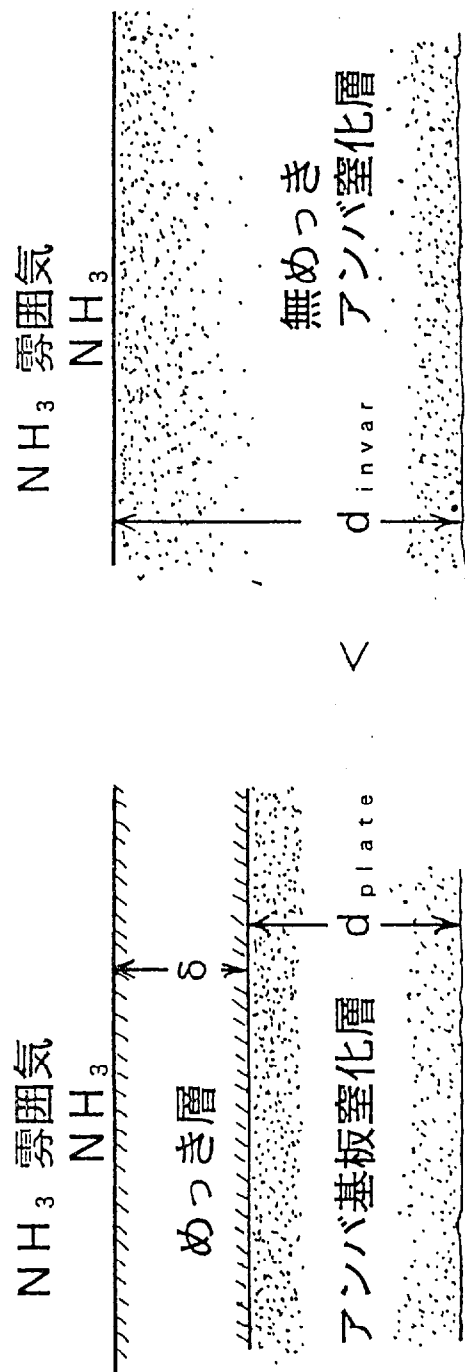
4. 3 実験Ⅰ Fe-Cr-Ni系合金めっき

4. 3. 1 18-8ステンレス鋼組成めっき法

18Cr-8Ni ステンレス鋼組成の合金めっき法は、あまり一般的ではないが、Takahashi 他 [4]、石黒、他 [5]の方法が報告されている。本研究においてはめっき浴の基本組成として前者の方法を踏襲したが、めっき層の化学組成、表面状態、厚さ等に対する添加剤の効果を独自に検討し、実験に適する窒化試験片を作製した。表4. 1に本実験に使用した基本めっき浴組成とめっき条件を示した。これらの浴に添加剤としてグリシン、グリセリン、ほう酸、無水ほう酸などを加えて試験した。

表4. 1 基本めっき浴組成とめっき条件

めっき浴組成		めっき条件	
構成物質	($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)		
CrCl ₃	0. 5 0	電流密度	2. 0 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-2}$
FeCl ₂	0. 1 5	浴温度	2 9 3 K
NiCl ₂	0. 1 5	pH	2. 0
NH ₄ Cl	3. 7 5	時間	6 0 0 s



アンバー母相
(めっき基板)

アンバー母相

図4. 1 めっきアンバーと無めっきアンバーの窒化層厚さの比較模式図

めっき層内のN拡散速度が無限大出ない限り

常に

$$\underline{\underline{d_{\text{plate}} < d_{\text{invar}}}}$$

γ_{SN} モデル:

$$\underline{\underline{d_{\text{plate}} > d_{\text{invar}}}}$$

を要求

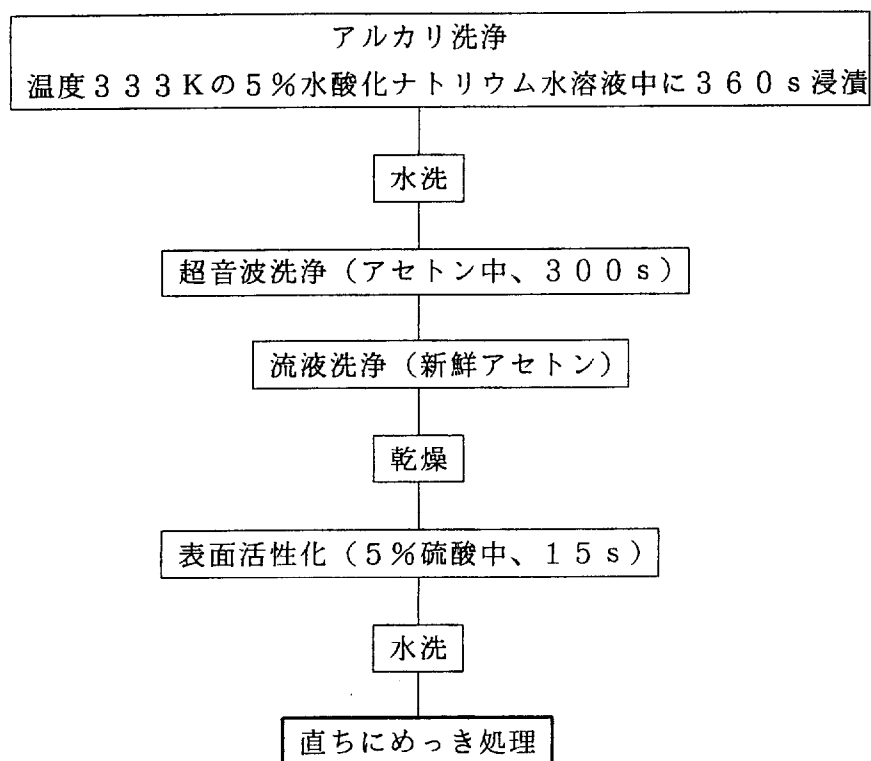
図4. 2は、本実験に用いためっき槽の概略図である。全体はガラスで構成されており、図に示したようにアノード槽とカソード槽がガラス管を介して独立した構成になっている。ガラス管はアノードからのイオン電流がめっき試験片の両面に等分に届くように工夫されている。アノード槽の電極には白金板を使用した。以下、実際のめっき操作と、目的の化学組成をもっためっき層の形成と選択について述べる。

4. 3. 2 めっき試験片およびめっき処理

めっき試験片： 直径20 mmの無酸素銅の棒および直径18 mmのアンバーを厚さ約1.5 mmに切り出し、1500番までのエメリー研磨仕上げを施したものをめっき試験片として用いた。無酸素銅は、後述するようにめっき層の化学組成の分析用であり、アンバーは窒化処理用である。

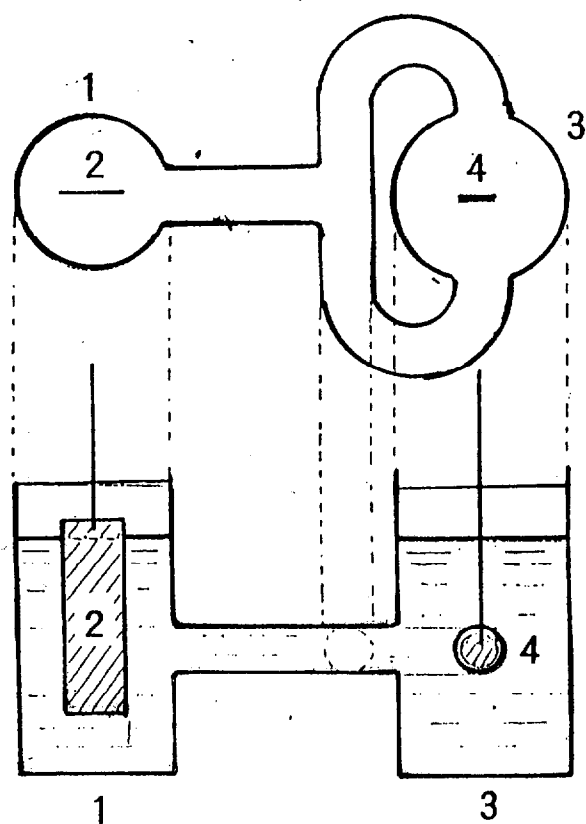
めっき処理： 各めっき試験片に以下の前処理を施した後、表4. 1の基本浴に各種の添加剤を加え、同表中に記した条件でめっきを施した。

めっき前処理



4. 3. 3. めっき層の表面状態と化学組成分析

本実験の目的に適う合金めっき層にとって最も重要な条件は、まず、その化学組成がオーステナイト系ステンレス鋼の組成に近いことである。さらに、その層が基板金属に密着していることである。次いで、表面状態の均質性、つまり平滑、金属光沢、緻密性などである。



- 1 アノード槽
- 2 白金電極
- 3 カソード槽
- 4 カソード (試験片)

図4. 2 ガラス製メッ丰槽概略図

めっき層の化学組成の検定は、無酸素銅基板上に電着した層ともども塩酸に溶解し、ICP発光分光分析法により同定した。また、表面の観察は、肉眼および光学顕微鏡により判定した。その判定の目安は以下の基準とした。

- A : 平滑金属光沢
- B : 平滑、やや光沢あり
- C : 平滑、部分的にピットあり
- D : 全面にピットあり、
- E : 部分的な電着状態
- F : 全面暗黒色

4. 3. 4 実験結果 I

4. 3. 4. 1. 化学組成と表面状態

表4. 2に、Fe-Cr-Ni合金めっき層の化学組成とその表面状態に対する添加剤の影響をまとめて示した。

基本めっき浴による電着層の化学組成は、71Fe-17Cr-12Ni程度の組成を示し、オーステナイト系ステンレス鋼組成として十分満足できるめっき層が形成されたが、全面にピットが生じて表面状態はあまり満足のいくものではなかった。ほう酸、グリセリン、グリシン、ゼラチン、無水ほう酸などを順次試行添加し、その都度合金組成、表面状態を確かめた結果、基本めっき浴0.02m³に0.005kgの無水ほう酸を溶解添加した場合(No. 7:1リットルに0.25g添加)が比較的平滑な表面が形成され、かつ合金組成も18Cr-8Niステンレス鋼組成に近いことがわかった。そこで、この溶液を基準として電流密度および浴温度を変化させた場合のめっき層の化学組成、表面状態を調べた。表4. 3に電流密度の影響、表4. 4に浴温度の影響を示したものである。これらの結果から電流密度の増加は、合金めっき層のCrを増加させ、Niを減少させる傾向を示し、電流密度の減少は表面状態を平滑かつ金属光沢良化に寄与する傾向を示した。

一方、浴温度の上昇は電流密度の増加とは逆に、めっき層のCrを低下させ、Niを増加させる傾向を示した。また、表面状態は浴温度が高くなると悪化した。

以上の結果から、18Cr-8Niステンレス鋼組成の合金めっき層を得るには、表4. 2に示したNo. 7のめっき浴を用い、めっき浴のpH; 2.0, 浴温度; 303K、電流密度; 2.0kA・m⁻²の条件で電着を施せば良好な表面状態の合金めっき層を得ることが判った。

4. 3. 4. 2 めっき層断面のEPMA分析

表4. 2~4に示した各めっき層の化学組成は、電着されたままのものであり、それらが必ずしも正常な金属結晶を形成しているとは限らない。また、めっき層がオーステナイト系ステンレス鋼に近い組成として分析されたとしても、層中の各元素の濃度勾配や分布などに対しては何の知見も与えない。また、良好な表面状態でかつ適切な合金組成の電

表 4. 2 基本めっき浴に対する各種添加剤のめっき組成および表面状態におよぼす影響

めっき条件	記号 N o	添加剤 (基本浴 1 m ³ 当たり)	化学組成 (Mass%)			表面状態
			F e	C r	N i	
電流密度 : 2.0 kA/m ² 浴温度 : 293 K p H : 2.0 めっき時間: 600 s	1	無添加	72.4	17.3	11.4	D
	2	0.15kg	80.9	10.6	8.5	D
	3	グリセリン 0.25m ³	74.8	17.5	7.7	D
	4	ゼラチン 0.15kg	—	—	—	F
	5	グリシン 0.15kg	80.7	8.9	10.4	C
	6	無水ほう酸 0.15kg	72.1	21.6	6.3	D
	7	無水ほう酸 0.10kg 溶解 さらに 0.15kg を懸濁 沈澱状態	72.0	21.1	6.9	C

A : 平滑金属光沢、B : 平滑やや光沢、C : 平滑、部分的にピット、D : 全面にピット
E : 部分的な電着、F : 全面暗黒色.

表 4. 3 めっき浴^{*}温度と化学組成および表面状態の関係

浴温度 (K)	化学組成 (Mass%)			表面状態	電流密度 (kA/m ²)
	F e	C r	N i		
293	72.0	21.2	6.9	C	2.0
303	73.5	18.3	8.3	C	
313	77.2	12.8	10.0	D	

^{*} 表 4. 2 の N o 7 のめっき浴、温度以外の条件固定.

表 4. 4 電流密度^{*}と化学組成および表面状態の関係

電流密度 (kA/m ²)	化学組成 (Mass%)			表面状態	浴温度 (K)
	F e	C r	N i		
1.0	77.4	11.2	11.4	B	303
1.5	75.4	15.2	9.5	B	
2.0	73.5	18.3	8.3	C	

^{*} 表 4. 2 の N o 7 のめっき浴、電流密度以外の条件固定.

着層が、基板上に十分密着形成されているかを確かめる必要もある。そのため、アンバーと無酸素銅の基板上に表4. 5の条件でそれぞれ600 s電着したものを、水素雰囲気中で1273 K、3. 6 k s焼なまし、めっき層内の元素分布とめっき層/ 基板間の状態を検討した。

図4. 3は、めっきのままの試験片断面のEPMA面および線分析の結果である。基板は無酸素銅、めっきは後の表4. 7に示しためっきBの条件である。Niの濃度分布が若干内部に向かって低下してはいるが、FeとCrの分布は均一である。基板のCuと他の金属との線分析パターンを重ねてみても基板とめっき層間の乖離は認められず、めっき層が基板と十分に密着して形成されていると認められる。図4. 4は、同様の条件でアンバー上にめっきし、それを焼なまし後、同様の分析を行なった結果である。こちらめっき層内の元素分布は均一であり、焼なまし温度が高いため基板とめっき層との間で明らかな元素の拡散が認められる。これらの線分析パターンをそれぞれ観察すると、Feの場合、基板とめっき層との境界面付近において特異な富化が認められる。また、Niの場合、この境界面をはさむ濃度の勾配が著しい。Crも明らかに基板のアンバー内に拡散していることが認められる。このように基板とめっき層の間において明らかな相互拡散が生じたと言うことは、まさにめっきの優れた密着性の結果である。

4. 3. 5 まとめ

オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長促進現象の原因およびその機構を説明するために図2. 37の γ_{SN} モデルを提出した。これを検証するためにこの鋼種の組成に匹敵する組成の合金めっきをアンバー基板に施すためのめっき浴およびそのめっき条件を検討してきた結果、窒化実験の目的に適うほぼ18Cr-8Niステンレス鋼組成が得られる条件を見出だした。表4. 5にその基準条件を示す。

表4. 5 18Cr-8Niステンレス鋼組成めっきの基準めっき浴組成とめっき条件

基本めっき浴組成		添加剤：無水ほう酸 基本めっき浴1m ³ あたり	めっき条件
溶質	(kmol・m ⁻³)		
FeCl ₂	0. 15	1. 4 mol 溶解 → 2. 2 mol 懸濁 → 沈澱状態	浴温度 303 K
CrCl ₃	0. 50		pH 2. 0
NiCl ₂	0. 15		電流密度 2. 0 kA・m ⁻²
NH ₄ Cl	3. 75		

以後、この表4. 5の基準めっき浴と各条件によりアンバーにめっきを施し、各窒化条件下における窒化層の形成について検討する。

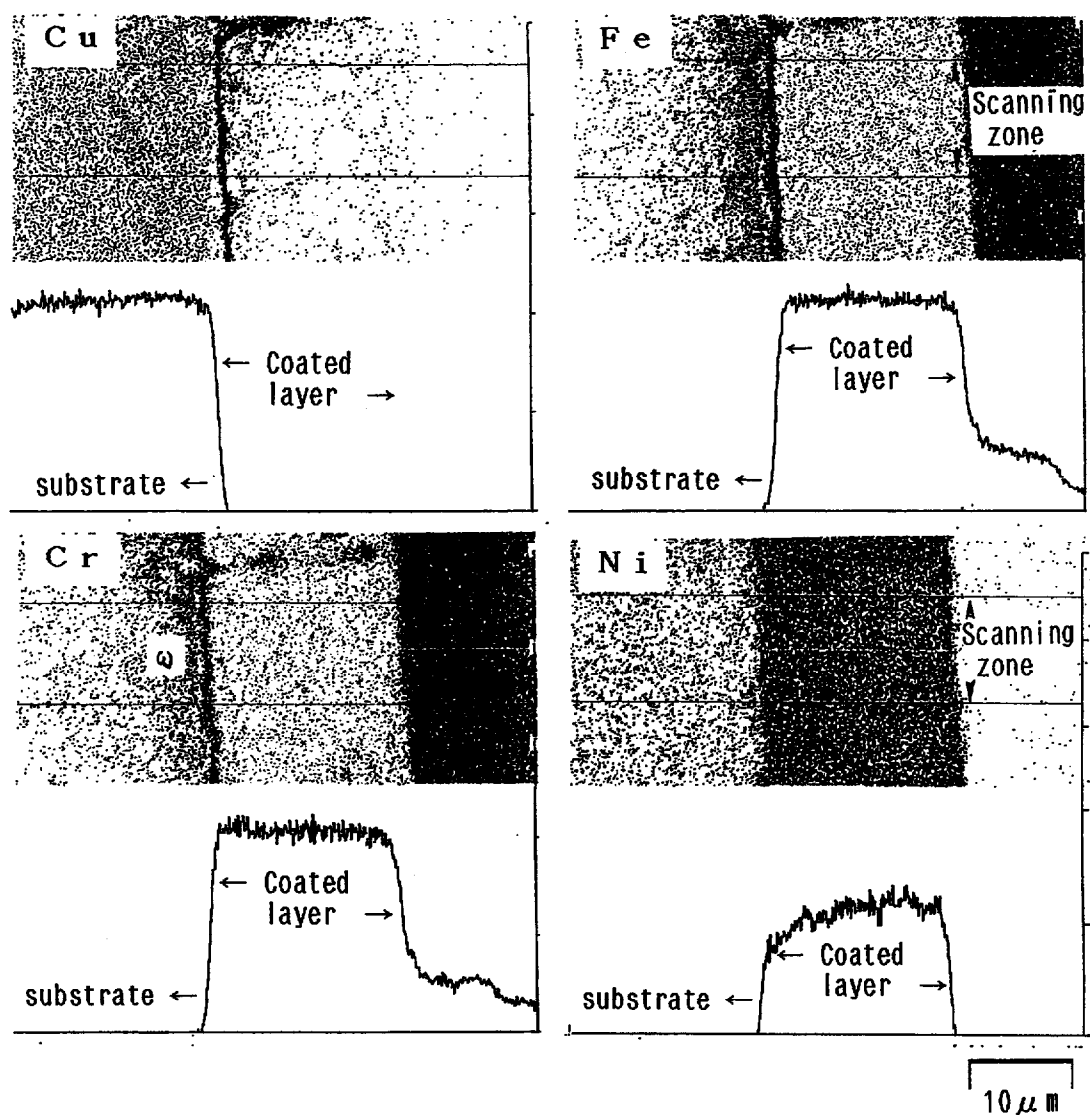


図4. 3 めっきB層断面のEPMA面および線分析プロフィール
めっき基板；無酸素銅

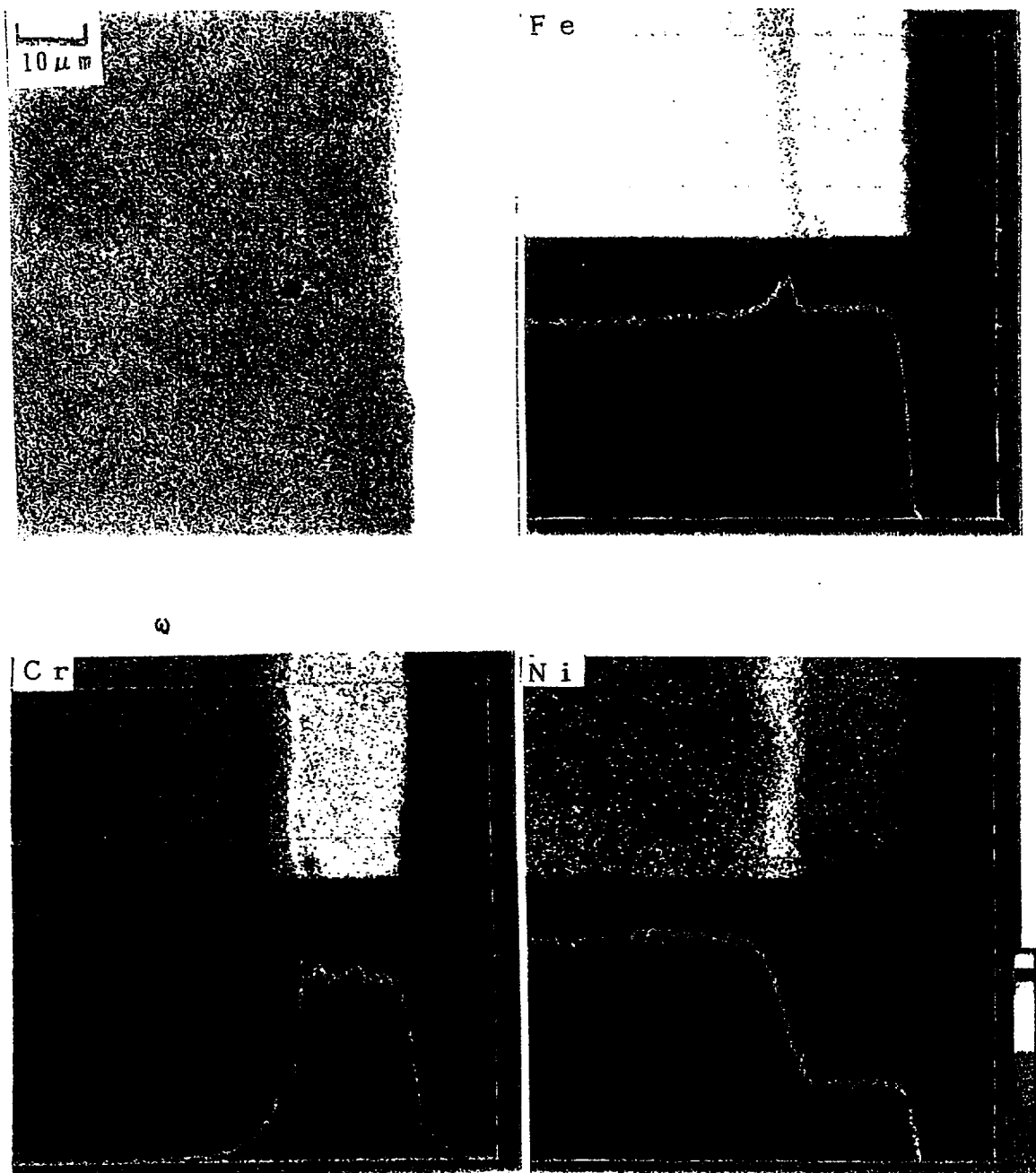


図4. 4 めっきB層断面（焼なまし）のEPMA面および線分析プロフィール

めっき基板；アンバー、
焼なまし；水素雰囲気中、1273K, 3.6ks.

4. 4 実験Ⅱ Fe-Cr-Ni合金めっきアンバーの窒化

めっき基板としては、ある程度窒素原子を固溶する合金が適している。Cuは窒素をほとんど固溶せず [6]、また、Niは窒素を拡散浸透させるが、固容量は微量過ぎる [7]。つまり、 γ_{SN} 相化しためっき層から図2. 37に示した機構によって多量の N^* が瞬時に発生した場合、基板合金がこれを吸収あるいは固溶できなければ、めっき層/基板合金間に剥離が生ずるであろう。これに対してアンバーは、SUS304鋼と同じ面心立方格子の合金である上、窒素拡散層が光学顕微鏡においても観察が可能と思われるので、本実験のめっき基板として採用した。つまり図4. 1において、めっき層が基板金属とが同じ面心立方構造であれば、無めっきのアンバーをこれと同時に処理した場合、それぞれの窒化層の厚さを較べる時、めっき層の効果をよりあからさまに示せると考えたのである。

4. 4. 1 供試材およびめっき試片

めっき基板アンバーの化学組成を表4. 6に示した。めっき方法は4. 3. 2節に述べた順序にしたがった。めっき試験片には18Cr-8Ni組成のもの他に、Cr電着量の低い試片も準備した。表4. 7にそれぞれのめっき浴組成、添加剤および電着条件を示した。表中のめっきAおよびBの条件によって電着したものをめっき層Aおよびめっき層Bと呼び分類した。

表4. 6 基板アンバーの化学組成 (質量%)

Ni	Mn	Si	C	Co	S	Cr	Mo	Cu	Fe
35.72	0.57	0.14	0.007	0.02	0.003	<0.01	<0.01	<0.01	Bal

表4. 7 めっき試験片作製のめっき浴組成とめっき条件

めっき条件		めっきの種類	
		めっきA	めっきB
浴組成	FeCl ₂ (kmol・m ⁻³)	0.15	0.15
	CrCl ₃ "	0.50	0.50
	NiCl ₂ "	0.15	0.15
	NH ₄ Cl "	3.75	3.75
添加剤	無水ほう酸		1.4mol 溶解
	(めっき浴1m ³ 当り)	2.2mol 溶解	2.2mol 懸濁沈澱状態
電着条件	浴温度 (K)	303	303
	pH	2.0	2.0
	電流密度 (kA/ m ⁻²)	1.0	2.0
	めっき時間 (s)	600	600

4. 4. 2 めっき層組成と成長

表4. 7のめっきAおよびBの条件により電着しためっき層の化学組成を調べた結果を表4. 8に示した。

表4. 8 めっき浴AおよびBにより得られためっき層の化学組成

めっき層	化学組成 (質量%)		
	F e	C r	N i
めっき層A	79. 2	10. 7	10. 1
めっき層B	73. 3	18. 0	8. 7

表4. 8のめっき層Bの化学組成は、SUS304鋼の組成である。一方めっき層Aは、ほぼ11Cr-10Ni鋼の組成であり、Fe-Cr-Ni系3元合金状態図によれば、この組成は温度1373Kではオーステナイト領域のあるので [8]、溶体化処理によりこの層をオーステナイト構造にすることは可能である。しかし、Scheaffler 組織図によればオーステナイトとマルテンサイの混合領域である。

さて、窒化する試験片のめっき層AおよびBの厚さを、あらかじめ一定に揃えるために、表4. 7の各条件を基にして電着時間とめっき層厚さとの関係を求めた。その結果を、図4. 5に示した。600sの電着時間でめっき層Aは約10 μ m、めっき層Bは約20 μ mの厚さが得られた。めっき層B形成の電流密度がめっき層Aの2倍である関係から、いずれの電着時間においても、めっき層Bの厚さはめっき層Aのほぼ2倍を示した。

4. 4. 3 窒化試験片および窒化処理

めっき層Aは、その化学組成から窒化促進機能を持っているかどうかは不明であるが、めっき層Bはそれを十分に期待できる。もし、めっき層Aがその機能を有していなければ、あまり厚い層を形成させた場合、基板合金のアンバーにまで窒素が浸透しないことが有り得る。また、窒化促進機能を持っていれば、めっき層は10 μ mあれば十分と考えられる。このような見地から、図4. 5の電着時間とめっき層厚さの関係を基に、めっき層AおよびBの電着時間を600sとし、それぞれのめっき層厚さを約10 μ mと約20 μ mに調節したものを準備した。

さて、窒化試験片は、上に準備しためっき層AおよびBをもつアンバー（以後、めっきAアンバーおよびめっきBアンバーと呼ぶ）をあらかじめ1273K、3、6ks水素雰囲気において加熱焼鈍し、めっき層と基板アンバー間の合金化をはかると共に、水中に急冷し溶体化処理を施した。また、この際、無めっきアンバーも条件を揃える意味で同様の処理を施した。

窒化処理は、前章以来の方法を継承し、無めっき、めっきAおよびBアンバーの3種類の試験片を同一反応管内の同位置に置き同時に窒化処理を施した。温度773~873K、時間10. 8~25. 2ksの範囲で窒化した。

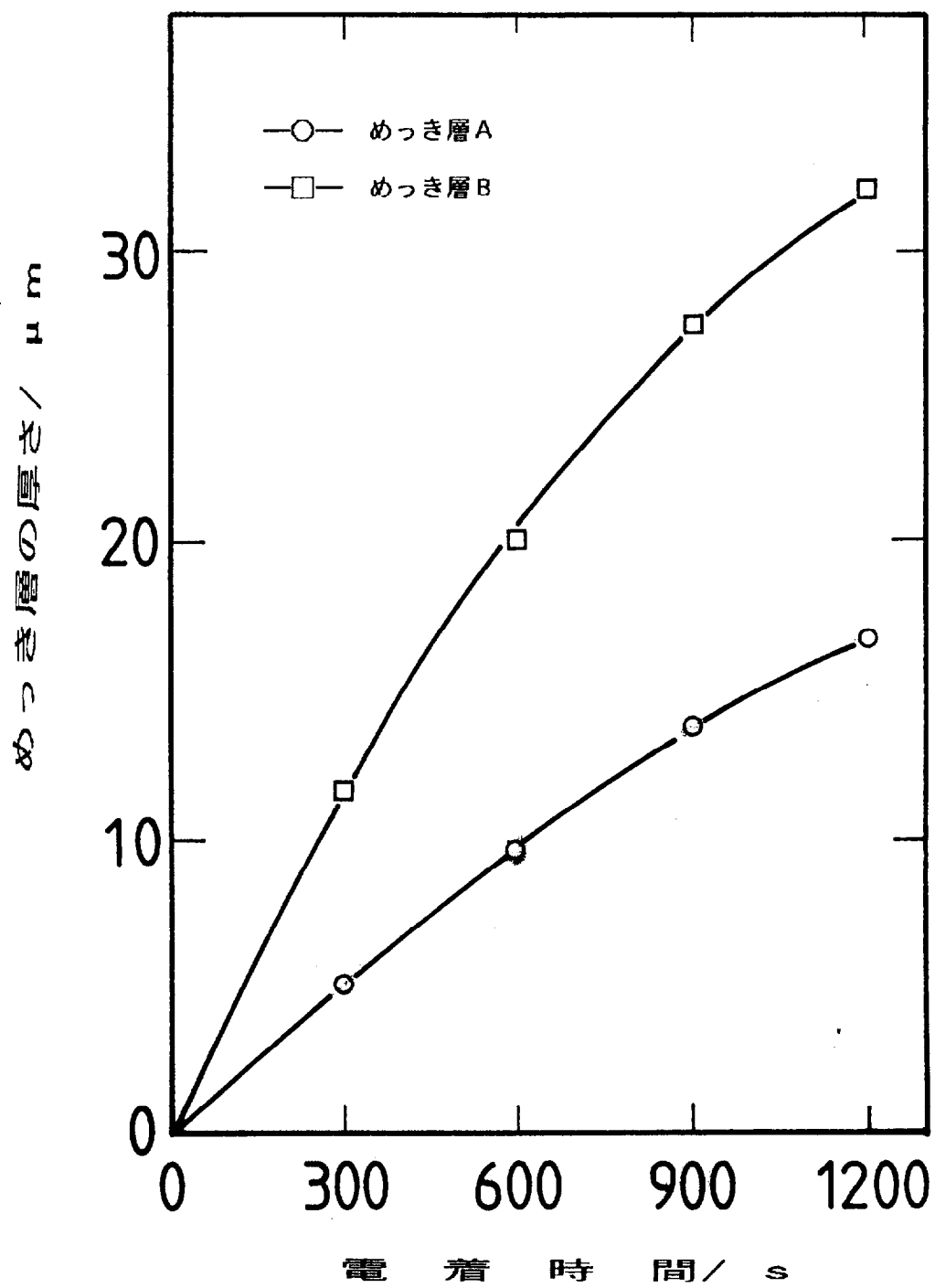


図4. 5 電着時間と形成めっき層厚さの関係

4. 4. 4 実験結果 II

4. 4. 4. 1 光学顕微鏡組織および窒化層の厚さ

図4. 6～8に各条件で窒化した無めっき、めっきAおよびBアンバーの窒化層の光学顕微鏡組織を比較して示した。図4. 6は窒化温度773 Kの結果である。各試験片の全窒化層厚さ (δ_{Total}) は窒化時間と共に厚く成長しているが、図4. 1の模式図に従ってめっきAおよびBアンバー基板内の窒素浸透深さ (d_{plate}) を見ると、めっきBアンバーの d_{plate} が 無めっきアンバーの d_{invar} よりも明らかに厚いことが認められる。つまり、 $d_{\text{plate}} > d_{\text{invar}}$ が確認され、めっき層Bの中に N^* の生成を考えざるを得ない。この傾向は、図4. 7および8において、より一層顕著に現れている。この結果は、18Cr-9Ni ステンレス鋼組成のめっき層が基板アンバーの内部にまで窒素を迅速に浸透拡散させたことの証拠である。一方、めっきAアンバーの d_{plate} は、全ての窒化条件下において、ほとんど d_{invar} に等しいかむしろ若干薄い。例えば、図4. 7の823 K、10.8 ks 窒化のめっきAアンバーの d_{plate} は明らかに d_{invar} より薄く、図4. 8に示した873 K窒化の場合、各窒化時間の d_{plate} と d_{invar} はほとんど等しい。つまり、めっき層Aを構成する Fe-11Cr-10Ni 組成合金は窒化促進作用を持ってないことが示された。しかし、これらの窒化試験片において、めっき層Aを含めた全窒化層厚さは無めっきアンバーの窒化層よりいずれも厚いので、めっき層A内における窒素の拡散速度は同温度のアンバー内より若干速いと考えられる。

以上の結果は、非常に重大な内容を含んでおり、拡散研究の歴史の中でおそらく初めて認められた現象と思われる。さらにこの現象は、従来から未解決の問題であったオーステナイト系ステンレス鋼自体の著しく速い窒化速度の原因が、その鋼の化学組成自身に根ざしたものであることを、18Cr-9Ni ステンレス鋼組成めっきアンバーの窒化と言う別の手法によって明らかにしたものである。

さて、めっきAアンバーの結果は本章の目的から見ると検討の価値が薄い。そのため、以後は無めっきアンバーとめっきBアンバーの窒化の結果を比較検討する。しかし一方で、窒化促進に対するCr濃度の効果が新たな検討課題としてここに導入されたことでもある。これは次の章において取り扱う。

さて、めっきBアンバーの窒化をアンバーの窒化挙動と比較するため、先ず、アンバーのみの窒化層厚さ (d_{invar}) と窒化時間の関係について整理する。図4. 9にその結果を示した。各温度におけるアンバーの d_{invar} の時間依存性は、723 K、773 Kおよび923 Kではほぼ放物線則、この中間の823 Kと873 Kではこの速度則とは正反対に時間と共に窒化層が加速的に成長する変化を示した。直線則ならば表面反応支配が考えられるが、鉄合金のアンモニア解離に対する強い触媒性からこの過程は考えにくい。基板アンバーのNi含有量は不純物の影響を無視すれば、状態図上823 Kにおいて γ 単相域にある。また、試験片のアンバーは溶体化処理してあるので窒化前はやはり γ 単相であるが、($\alpha + \gamma$) 2相共存領域に長時間保持すれば α 相が生成する。図4. 10は溶体化処理アンバーを約800 K、25.2 ks 水素雰囲気中で加熱徐冷した試料表面からのX線回折図形であるが、 α 相はほとんど認められない。もし窒化進行中、窒化層先端に α 相

が析出すればこの相中の窒素拡散は速いので窒化成長は速まるが、上記の中間的溫度における速度則からの偏奇の原因は今のところ不明である。

さてこの窒化傾向を、めっきBアンバーの窒化層厚さと比較し、図4. 11~13に示した。図4. 11は773 K窒化の結果を比較した図である。めっき層Bを含めた全窒化層厚さ (ξ_{Total}) からめっき層厚さ (δ : 約20 μm) を引いた厚さが d_{plate} である。基板アンバーに窒素が浸透するのは、全めっき層が窒化された後と考えて、 d_{plate} をプロットすれば、図4. 11のように表わせる。また d_{invar} を d_{plate} のスタート時間 (s_0) に一致させ、時間を合わせれば、ほぼ同時間窒化に対する両アンバー内の窒素浸透層の深さが比較ができる。例えば、無めっきアンバーを773 Kで18.0 ks 窒化すれば、 d_{invar} は約12 μm であり、めっきBアンバー基板内の d_{plate} は s_0 点を基準とした同時間で約26 μm の深さであることが一目で比較できる。 s_0 点はすなわち、 ξ_{Total} 線上から δ (約20 μm) を差引いたプロットと時間軸の交点から求まる。図4-11において、 s_0 点は窒化開始後7.2 ks の位置に存在する。実際は、めっき層B全体が窒化されなくとも窒化促進が始まり、7.2 ks 以内に基板のアンバーに作用する場合もあるであろう。このような場合を詳しく調べるには、めっき層厚さを変えた試験片により確かめられると考えられるが、便宜上、上のような s_0 点を設定して両アンバー内の比較を論ずる。

図4. 12は823 K窒化の結果を図4. 11と同様に表わした図である。 ξ_{Total} は773 K窒化の場合よりは放物線的成長を呈しており、 d_{plate} は d_{invar} の2倍近い。めっきB層の厚さが若干ばらついているにも拘らず、 d_{plate} は窒化時間と共に放物線的に一樣に厚くなった。この事実は、めっき層B内の窒化促進機能の強さが厚さではなく温度によることを暗示している。また、この場合の s_0 点は約2.0 ks 程度である。これは図4. 11の場合より温度が高いために原点近くに接近しものである。

図4. 13は873 K窒化の結果である。この場合は、前の2例とは異なり d_{plate} と d_{invar} との差は窒化時間が長くなると小さくなる傾向を示した。このことは、めっき層Bの窒化促進力がこの温度に達して低下したのか、あるいはアンバー内の窒素の拡散速度が速くなって相対的に窒化促進効果を相殺したのかは判らないが、この温度においても窒化促進機能が維持されていることは確認された。また、873 Kにおける s_0 点の位置はほとんど時間軸の原点と一致する程接近した。

4. 4. 4. 2 X線回折

溶体化処理アンバーはX線回折図形から十分なオーステナイトであった。めっきAおよびBアンバーも同様に溶体化処理を施した。図4. 14はこの溶体化処理材を823 Kにおいて25.2 ks (7時間) 窒化したもの、また図4. 15と16はそれぞれめっきAアンバーとめっきBアンバーを同温度で同時間窒化した試験片表面からの図形である。

図4. 14から大別して二つの面心立方構造相の強い回折線が認められる。それらのうち格子定数の大きなほうを γ_1 、小さなほうを γ_2 として図中に印して区別した。 γ_1 相は格子定数が約0.3785 nm (200面から計算) でほとんど γ -Fe₄N相と同

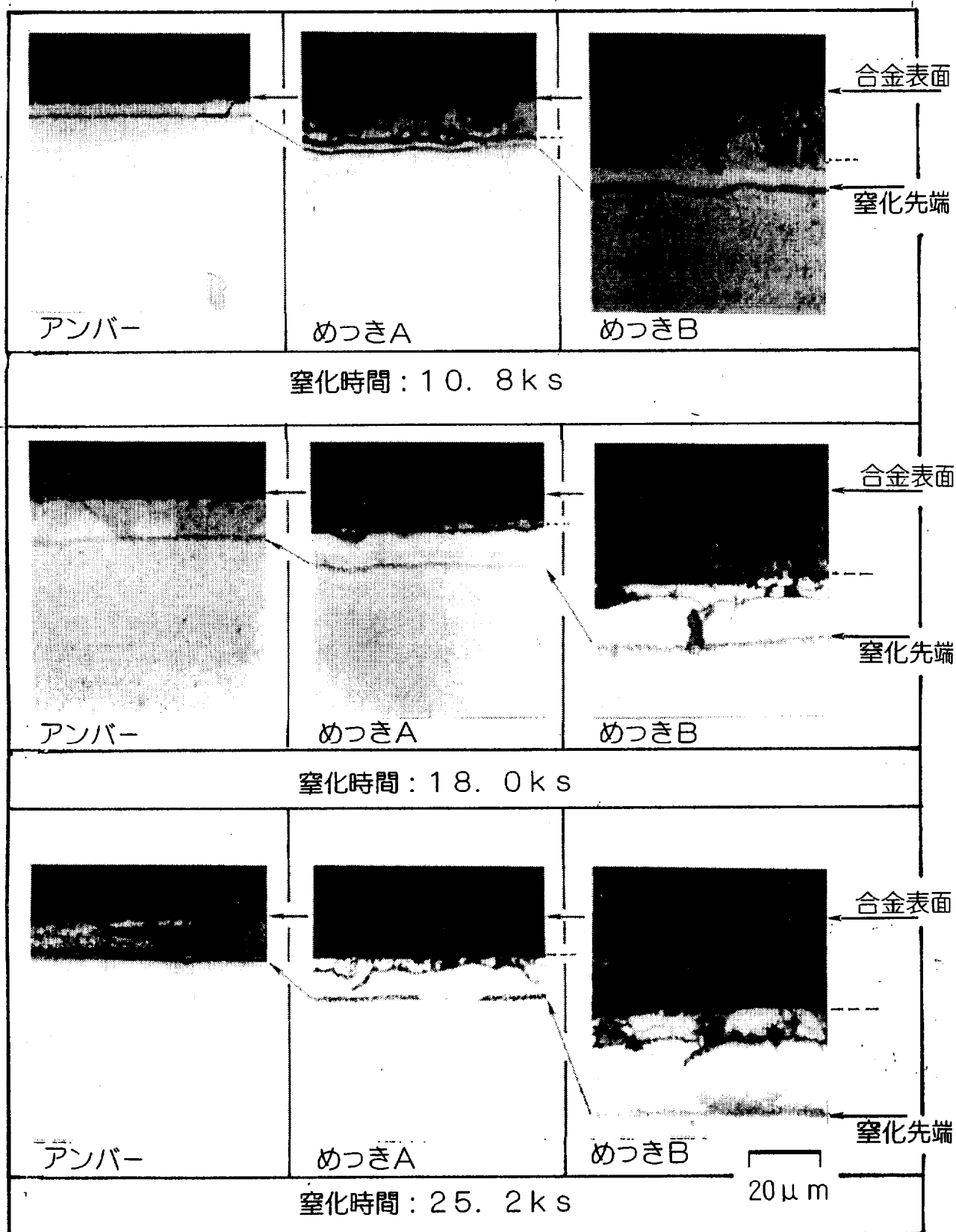


図4. 6 アンバー、めっきAおよびめっきBの窒化層の
光学顕微鏡組織の比較
窒化温度：773K

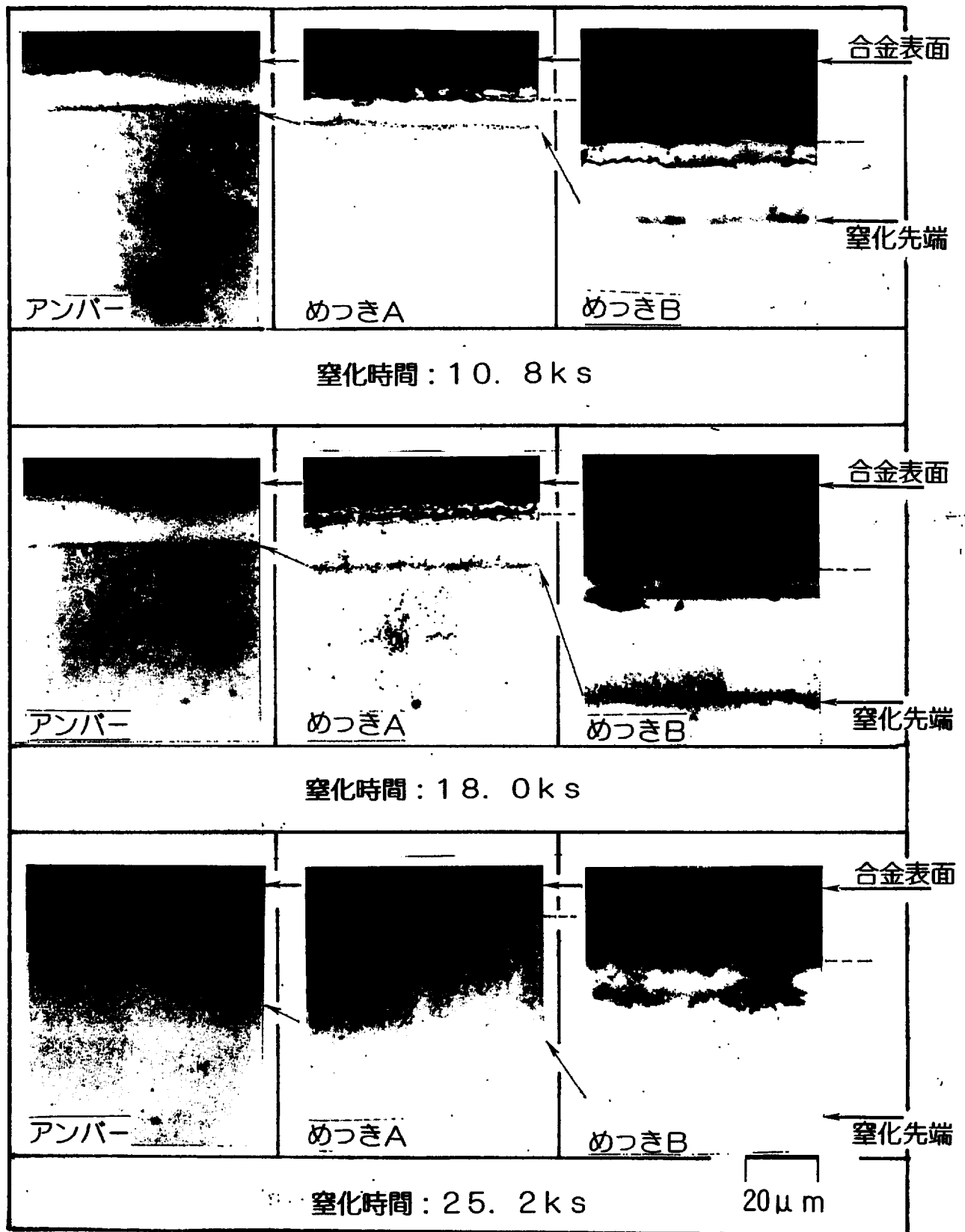


図4. 7 アンバー、めっきAおよびめっきBの窒化層の
光学顕微鏡組織の比較
窒化温度：823K

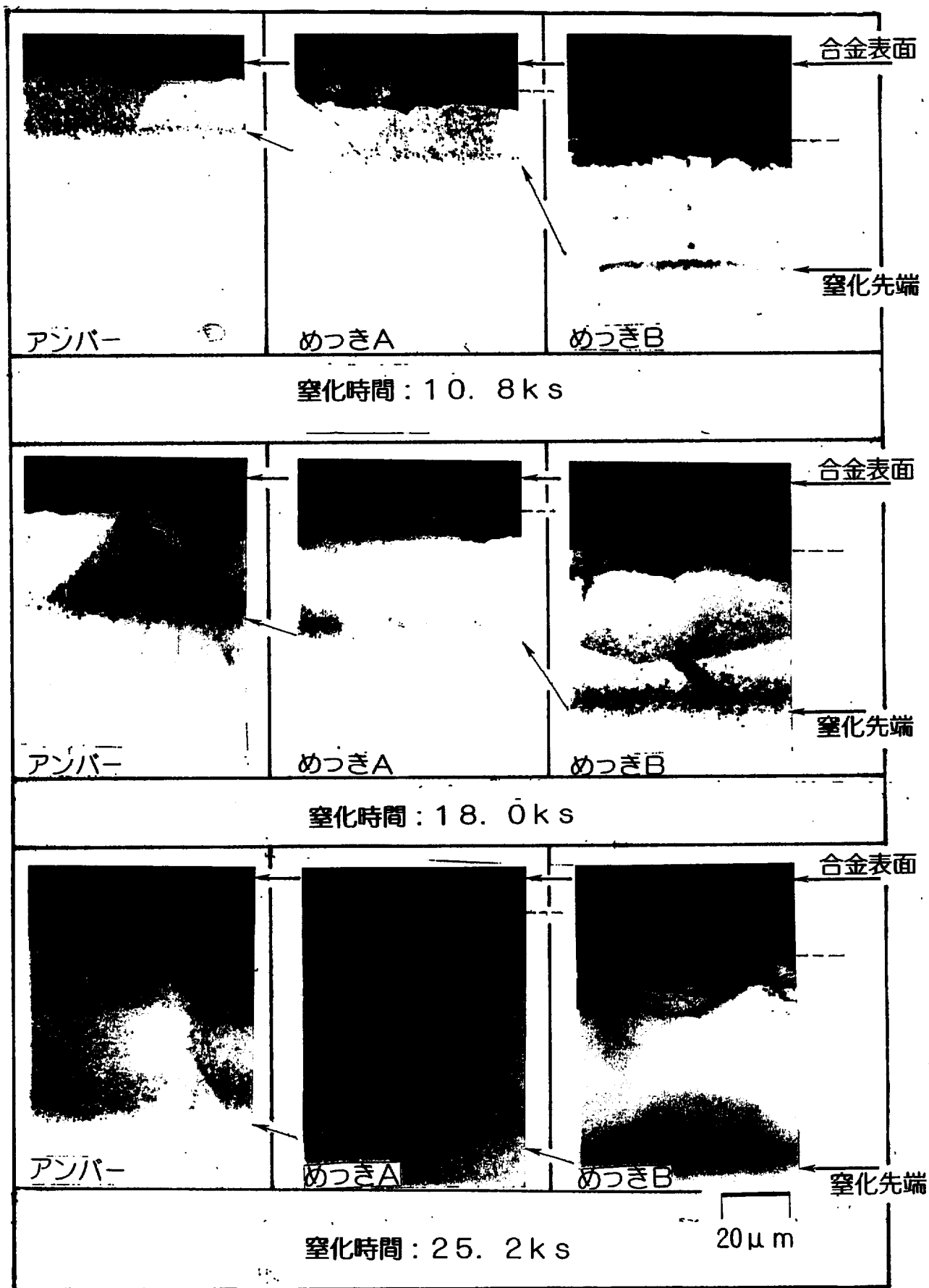


図4. 8 アンバー、めっきAおよびめっきBの窒化層の
光学顕微鏡組織の比較
窒化温度：873 K

G951101b

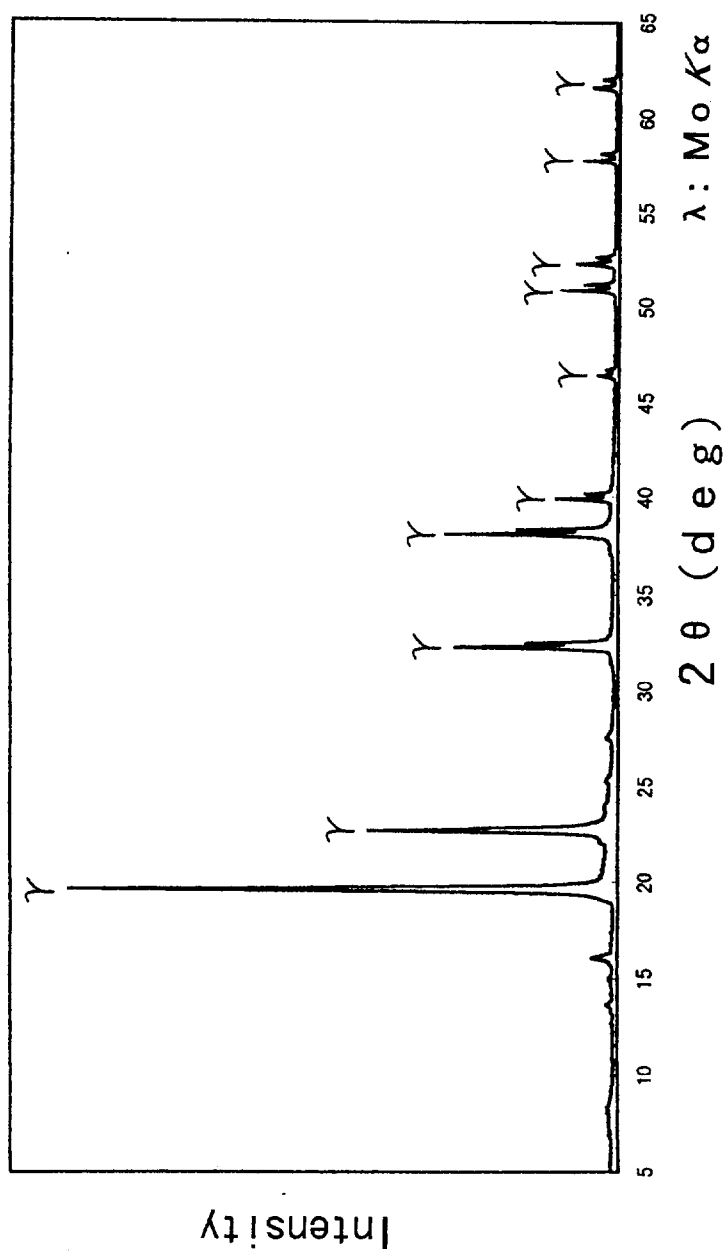


図4. 10 焼なましアンバーのX線回折図形
823K, 25.2ks水中加熱後炉冷

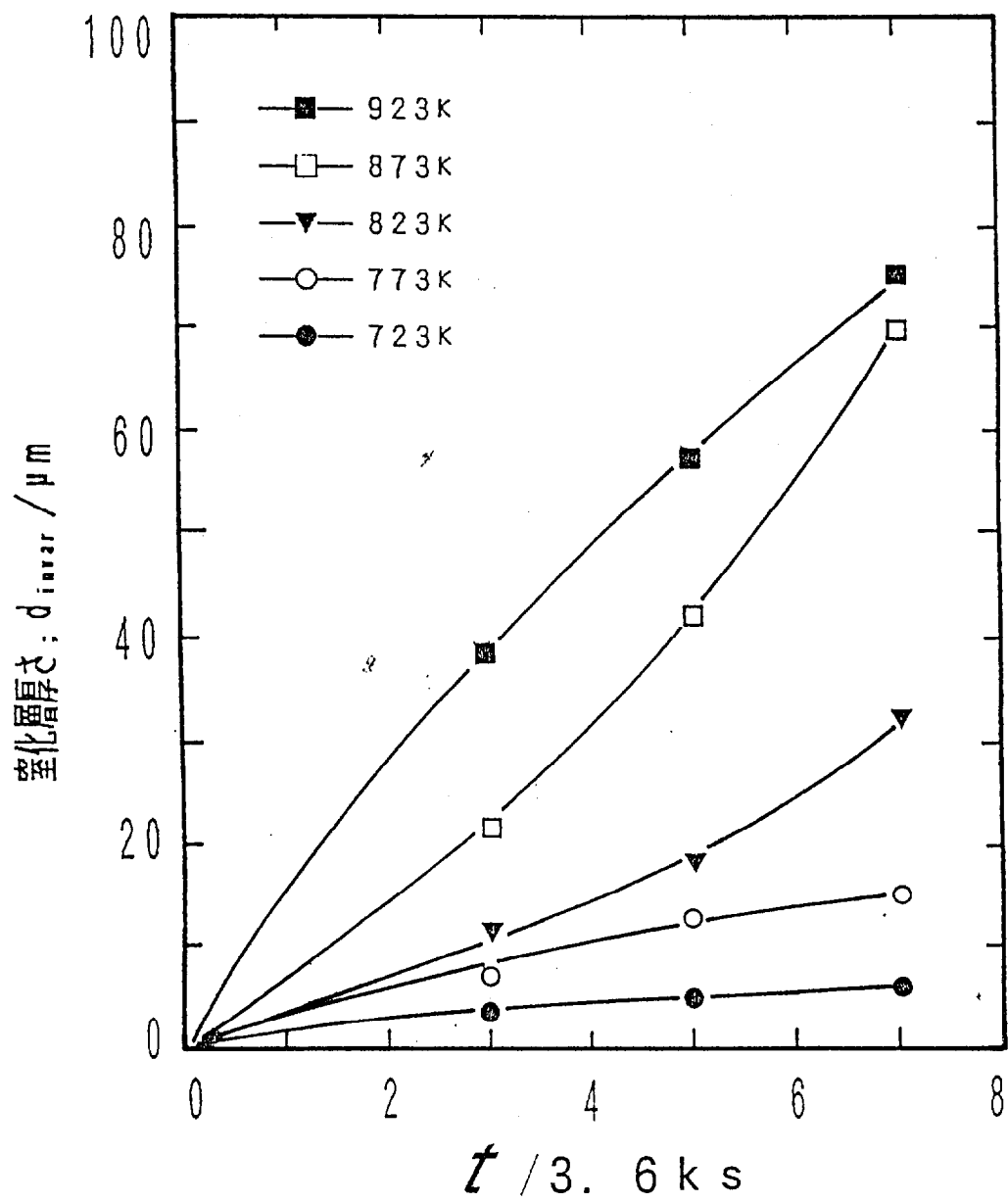


図4. 9 アンバーの窒化層厚さと窒化時間の関係

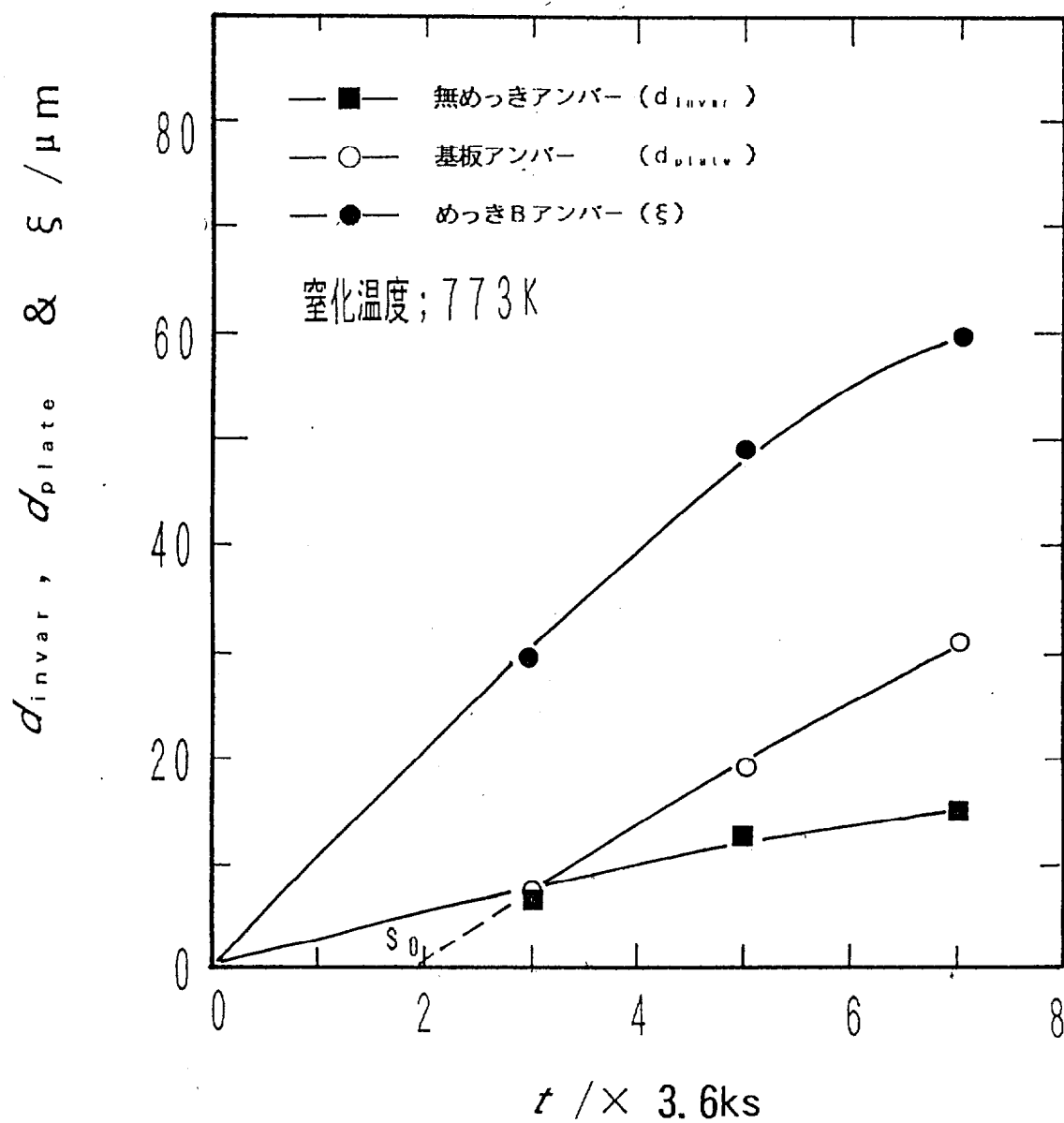


図4. 1 1 無めっきおよびめっきBアンバーの窒化層厚さと窒化時間の関係

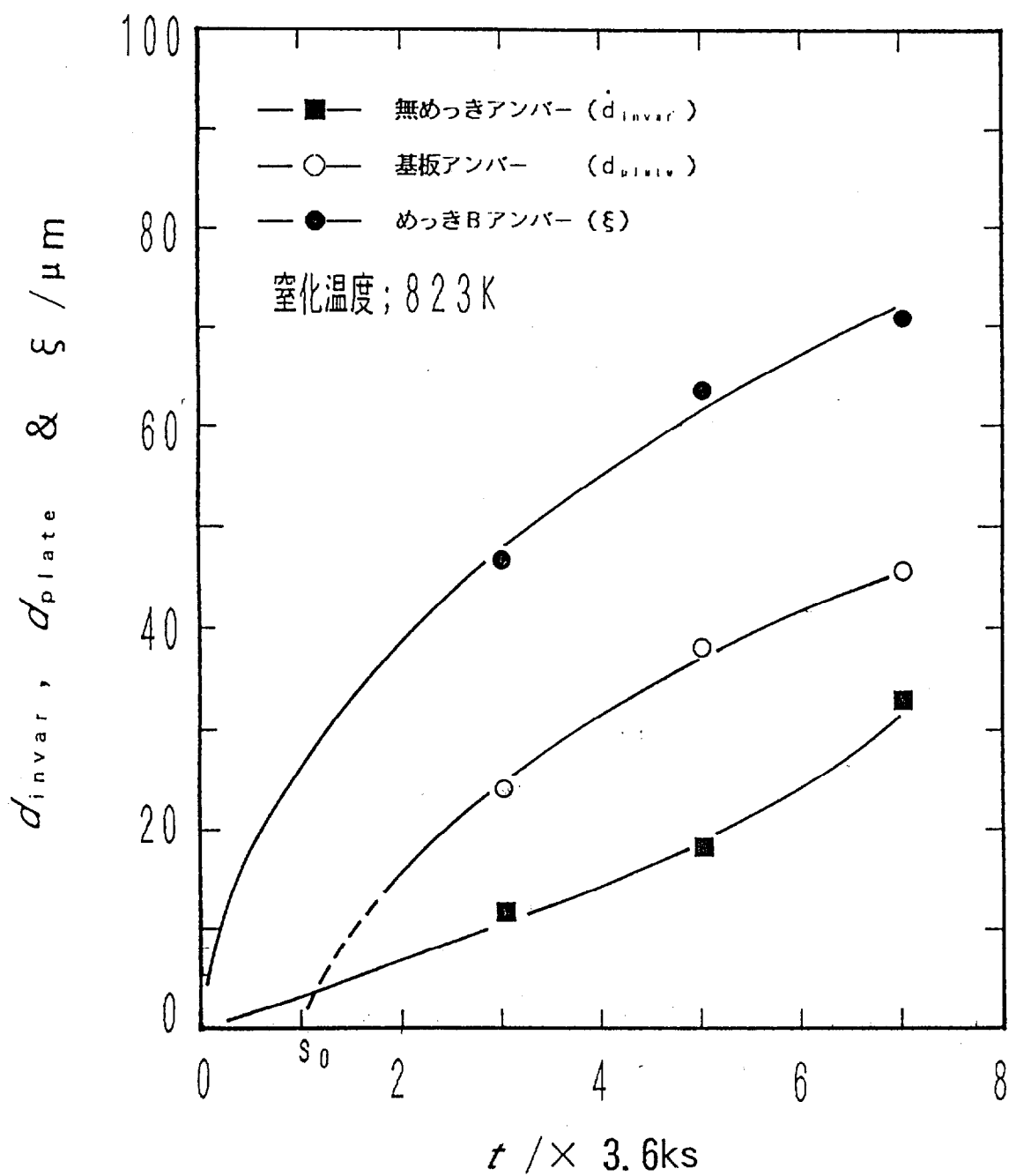


図4. 12 無めっきおよびめっきBアンバーの窒化層厚さと窒化時間の関係

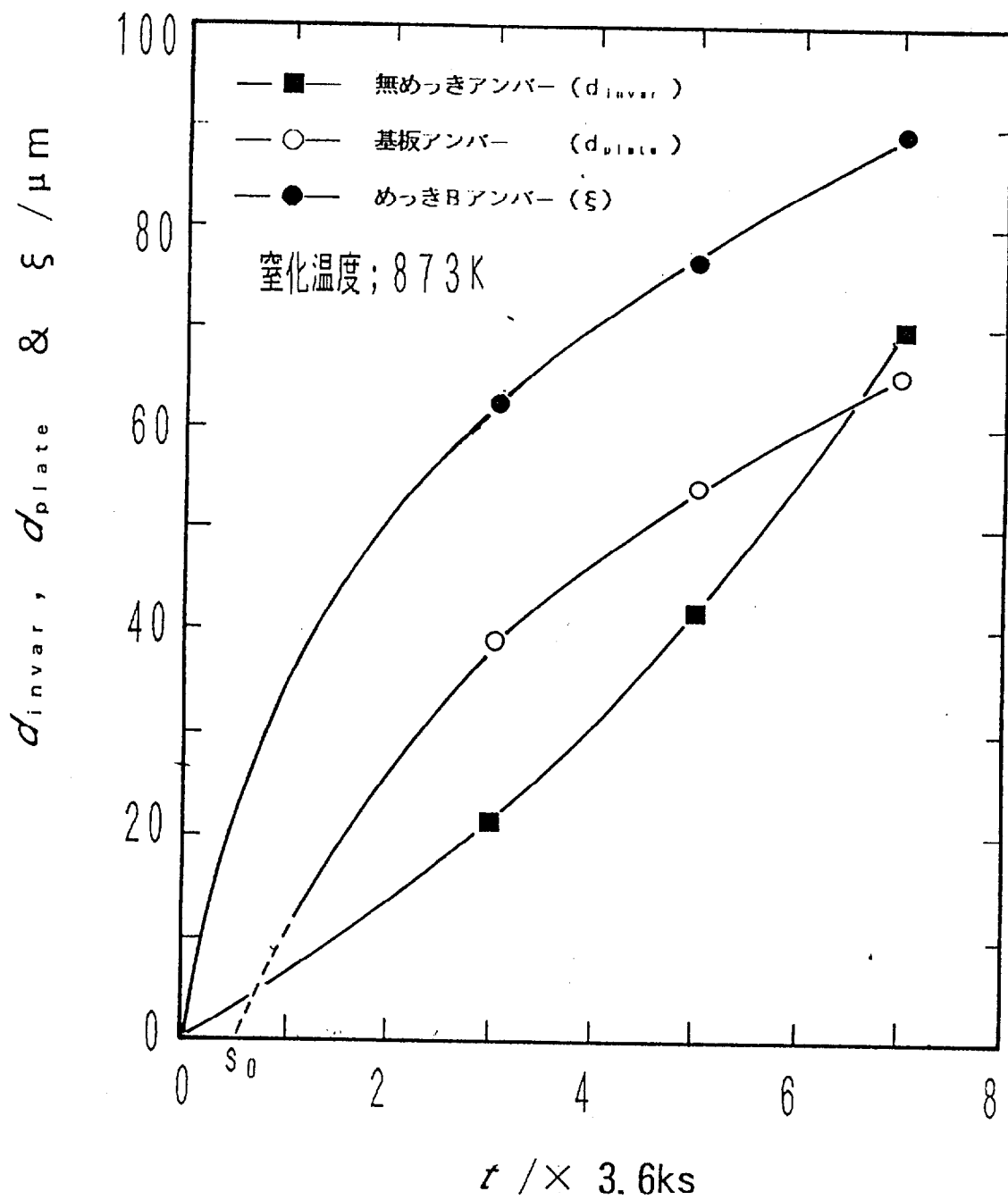


図4. 13 無めっきおよびめっきBアンバーの窒化層厚さと窒化時間の関係

G951101k

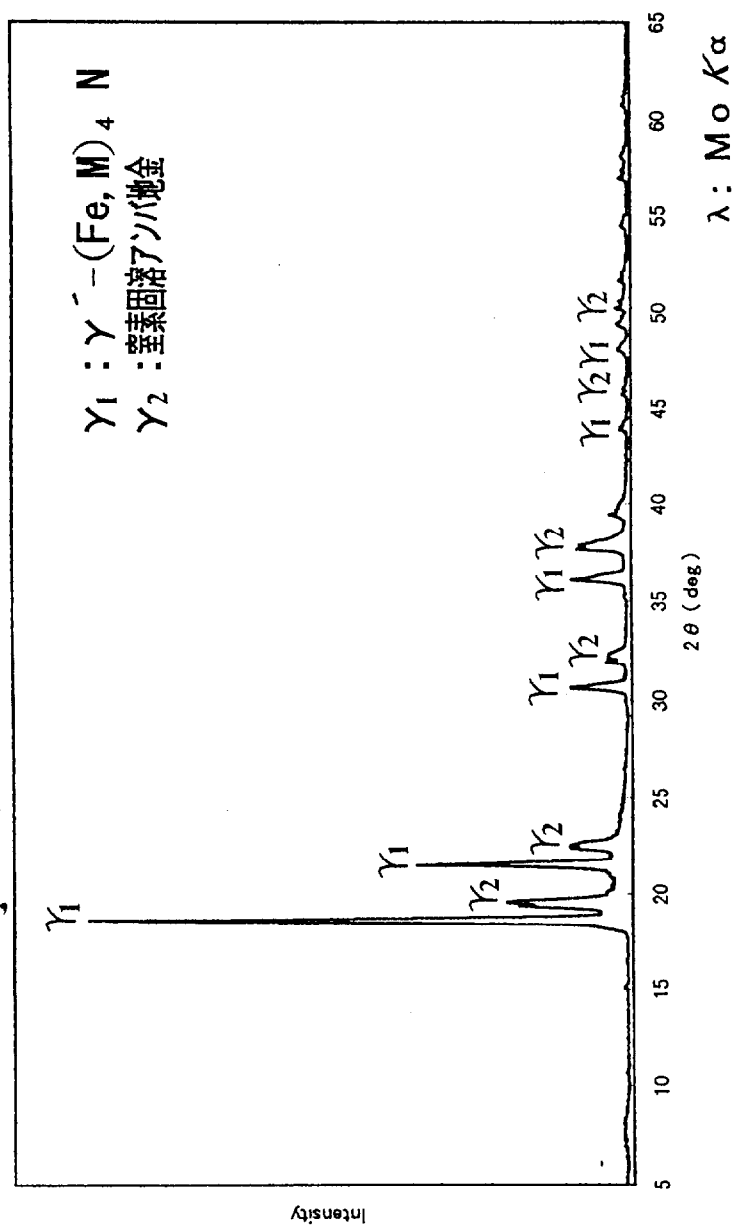


図4. 1 4 窒化アンバー表面からのX線回折図形
 823K, 25. 2ks窒化 (空冷)

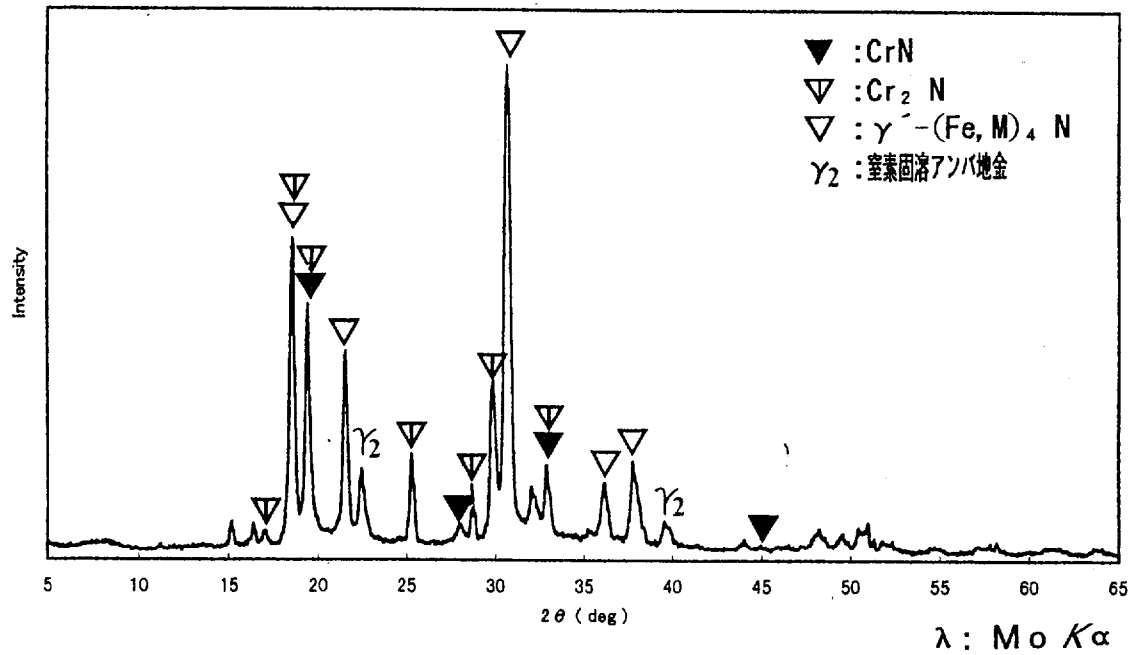


図4. 15 めっきAアンバーの窒化表面からのX線回折図形

めっき層 ; Fe-11Cr-10Ni (厚さ, 約 10 μm)
 823K, 25.2ks窒化 (空冷)

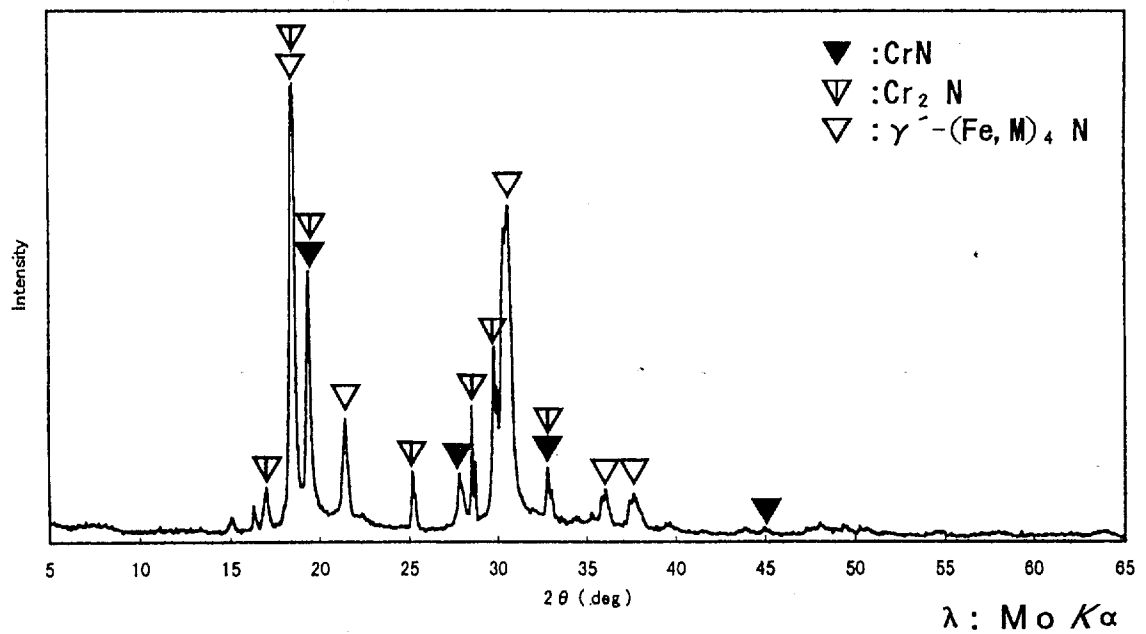


図4. 16 めっきBアンバーの窒化表面からのX線回折図形

めっき層 ; Fe-18Cr-9Ni (厚さ, 約20 μm)
 823K, 25.2ks窒化 (空冷)

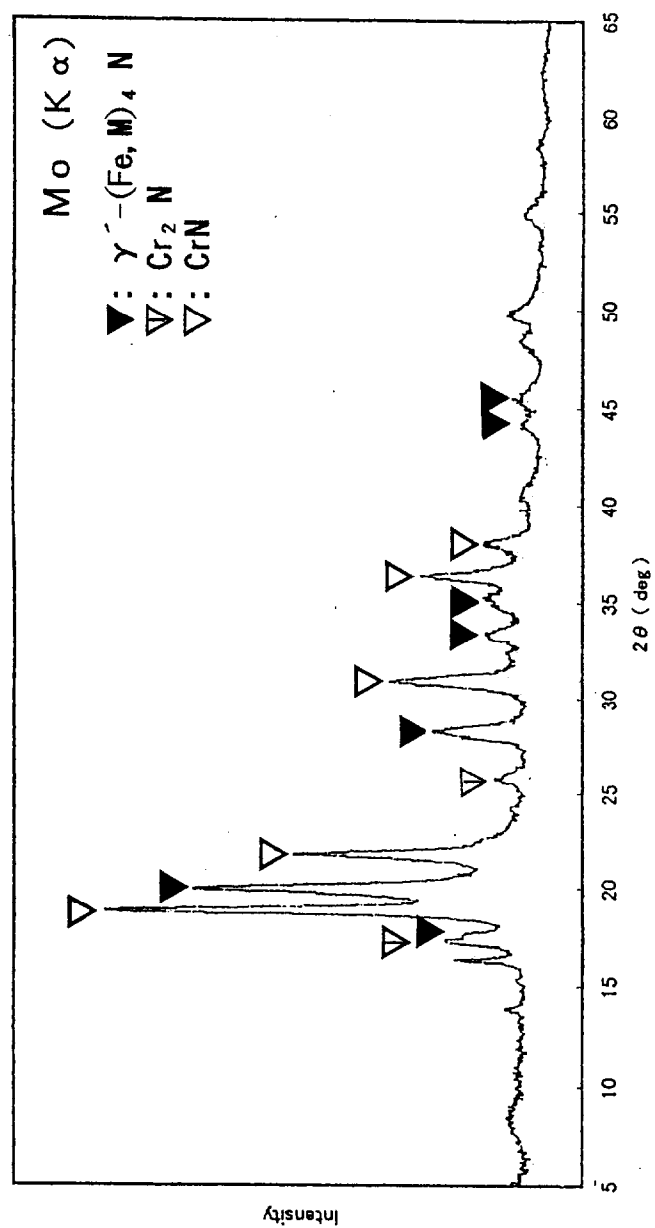


図4. 17 SUS 304 鋼の窒化表面からのX線回折図形
823K, 25.2ks窒化 (水冷)

じ格子定数を持っている。また、 γ_2 相の方は、回折ピークが分裂しているのが特徴である。各回折線の位置は溶体化処理アンバーと殆ど一致しているが、回折ピークの形（2重ピークの相対強度）が若干違った現れ方をしており、かつ格子定数も少し大きくなっていることから、窒素を僅かに固溶したアンバー母相と考えられる。

さて、図4. 15のめっきAアンバーの窒化表面からの回折図形は、窒化物形成元素のCrが存在しているだけに複雑化している。しかし、試験片のめっき厚が約10 μm 程度であるのでアンバー地金の回折線が現れており、 γ_1 と γ_2 相のほかにCrN, $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ の回折線が認められる。CrNは窒化層中に形成されたものであることはもちろんである。図4. 16のめっきBアンバーのめっき厚は約20 μm 以上あるので回折図形上の低角度側におけるアンバー地金の回折線はほとんど消滅しており、回折パターンは窒化層のみの情報としてよい。これらを勘案して同定される相は、CrN, $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 、であり、めっきAアンバーと同じである。しかし、CrNの回折が強く、 γ_1 相の回折角度がほんの僅か低角度側にシフトしている。めっきB層と同組成であるSUS304鋼を同条件で窒化したとき得られた回折図形を参考のため図4. 17に掲げた。この図形中の回折ピークのほとんどはブロードではあるが、僅かの例外を除いて図4. 16のめっきBアンバーの各ピークと重なっていることがわかる。このことは図4. 15のめっきAアンバーに対しても地金からの回折を除外すれば同様のことがいえる。図4. 15, 16および17の比較のみからは、めっきB層が窒化促進機能を発揮し、めっきA層がそれを持たない理由は指摘できない。

4. 5 考察

無めっきアンバーの窒化層は図4. 6～8の組織写真に見られるように、表面直下の黒く腐食された第1層と、その下の窒素の拡散層と思われる厚く成長した第2層との2層構造をなしている。X線回折で判明したように第1層には $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相が混在しており、この層を含めた全窒化層の厚さは、823 Kと873 K窒化では放物線則とは反対に、長時間側でむしろ加速的に成長する傾向である。この過程は NH_3 のような極めて高い窒化ポテンシャルを持つガスによって窒化される鉄系合金においては考えにくい結果であるが、無めっき、めっきAおよびBアンバー3者の同条件処理の比較であればこの特異性はアンバー共通の現象として背後に隠れる。このため本章の目的であるめっきB層内の窒化促進機能に対する基板アンバー内の窒素の浸透深さの比較検討にも、これに対する特別の配慮を免れるものである。

4. 5. 1 窒化促進機構

—Cr・N_x クラスタ形成について—

本章2節、図4. 1を引用して言及したように、拡散が通常の熱活性化過程で進むかぎり、無めっきアンバー内の d_{invar} は、めっき基板アンバー内の d_{plate} より薄くなることはない。しかし、実験の結果はこれを覆した。アンバーバルク材について言えば、窒化層表面下の化合物として $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相しか認められない（図4. 14）。このことか

ら、窒化過程においてこの化合物析出以外特別の現象はなく、窒化は通常の拡散過程以外考えられない。これに対し、めっきBアンバー内における現象はこの通常の過程を越えた特別の駆動力が作用した結果と考えざるを得ない。さて、めっき、無めっきを問わずアンバーの格子定数はこの際一定である。この格子中を拡散する窒素の活性化エンタルピー (ΔH) も、故に不変である。この見地から、この新たな駆動力をどのように捕え、それをどのような理論の枠で取扱うかは、現在まで試みられたことはない。

さて、SUS304鋼のようなFe-Ni-Cr合金に窒素が固溶した場合、Niは窒素と安定な化合物を形成しないので、窒素と最も化学親和力の強いCrがその周囲に窒素を引きつけるであろう。これはDarkenが指摘したように、微量のAlを含む鉄中の全窒素固溶量が、Al原子を中心としたAl·N_xクラスター形成のためAlNの化学量論比以上に高くなることと類推し議論できる[9]。すなわち、 γ_{SN} 窒化層中にCr·N_xクラスター形成を考察の基本とする推論も可能である。以下は、この面からの議論である。

まず最初、以下の通り、本章以前の実験事実、並びにクラスター濃度について実験事実 に則した仮定を置き、 T_R 以上に置ける窒化促進現象を検討する。

I 第2-3章で認められた実験事実

- I. 1 準安定 γ_{SN} 相 (γ_{SNmeta}) 窒化層の窒素含有量は30原子%以上である。
- I. 2 窒化層の表面は、NH₃ ガスの著しく高い窒化ポテンシャルにより γ_{SNmeta} 相が常に形成維持されている。
- I. 3 NH₃ ガスから遮断された γ_{SNmeta} 窒化層の内部ではCrNと $\gamma'-(Fe, M)_4N$ の析出が起きている。
- I. 4 γ_{SNmeta} 窒化層は T_R 以上において分解しCrNと $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 析出の際、窒素ガスを放出する。
- I. 5 窒素ガスを放出後の γ_{SNmeta} 窒化層先端部には、窒素の内部拡散の結果と見られる新たな層の形成が認められた。これはCrNと $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 析出の際、その場に窒素原子 (N^*) の析出も同時に あったことを示している。

II 可能性および仮定

- II. 1 析出は発熱反応であるので、 N^* はCrNと $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 析出のエンタルピーの一部分の影響を直接受け、著しく活性化する。
- II. 2 Cr·N_x クラスターのN_x の原子比は $x > 1$ で、かつCrNの化学量論組成より高くなるが、臨界的濃度 x_{MAX} がある。これを臨界クラスターと称し、 $[\gamma_{SN}]_{cri}$ と記す。
- II. 3 $[\gamma_{SN}]_{cri}$ は格子位置のCr原子1個につき1個当てに数える。
- II. 4 II. 3の仮定から $[\gamma_{SN}]_{cri}$ 濃度はCr濃度に比例する。
- II. 5 孤立した $[\gamma_{SN}]_{cri}$ は容易にCrNと $\gamma'-(Fe, M)_4N$ に分解できない。
- II. 6 2個以上の $[\gamma_{SN}]_{cri}$ が隣接した時のみ分解が起き、エンブリオ ($\gamma' \cdot$

$\text{CrN})_{\text{emb}}$ を経て CrN と $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 析出に至る。この際同時に $\underline{\text{N}}^*$ が発生する。

II. 7 $(\gamma' \cdot \text{CrN})_{\text{emb}}$ は周囲の大過剰の γ_{SNmeta} により取込まれ解消し、 CrN と $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 析出に至らない場合もある。

II. 8 $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ 生成速度は $T_R - T_{\text{MAX}}$ 間で高温ほど速く、且つ分解速度も速やかである。

III 分布反転仮定

III. 1 I. 2 の γ_{SNmeta} 相を熱平衡状態下 (温度: T_K) の窒素ポテンシャルの分布反転状態と考える。

III. 2 分布反転は $(\gamma' \cdot \text{CrN})$ と $\underline{\text{N}}^*$ 生成とにより緩和される。

III. 3 アンモニアの高い窒化ポテンシャルが γ_{SNmeta} 窒化層維持に対し $\underline{\text{N}}$ ポンピング作用として働く。

上の諸項目の中で I. 2-5 の事実が重要である。合金層表面の γ_{SNmeta} 窒素濃度 (窒素ポテンシャル) は NH_3 ガスの窒化ポテンシャルに等しく、その界面においては平衡にあると考えられるが、I. 3 の場合のように表面から僅か内部の γ_{SNmeta} 相は CrN と $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ を析出して平衡に到達すべき駆動力を内包している。この傾向はガス窒化のみならず、プラズマ窒化の場合にも当てはまる。プラズマ状態は、一般に分子性ガスの熱力学的平衡系とは別の範疇で取扱われる系であるが、安定したプラズマ状態が表面に維持された窒素ポテンシャルを基準に考えれば、両窒化過程は同列である。つまり表面における著しく窒素過飽和の γ_{SNmeta} 相の絶え間ない形成と内部におけるこの相の変態と析出が同時並行で起きている過程を取り扱う事になる。

さて、以上の諸要因と以下の仮定を前提に γ_{SNmeta} 窒化層中の $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ 形成速度を想定し、これを中心に窒化促進現象を議論する。

1. 著しく高い窒素ポテンシャル下において、 γ_{SNmeta} 相中の $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ 形成は確率過程的である。
2. $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ と $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスターの窒素含有量はあまり違わない。
3. 合金内部への $\underline{\text{N}}$ の拡散流束は $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ に流入しその形成を促すると同時に、 $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ から $\underline{\text{N}}$ を流出離散出させる。

4. 5. 1. 1 臨界クラスターの形成と崩壊

図4. 18は単純な模式図であるが、均質な媒質の中に固定された原子が存在し、その媒質中を左から右へ N 原子が濃度勾配に沿ってある速度で流れていくモデルである。Cr 原子の近くを通る N 原子は、両者の化学親和力により Cr 原子の周囲に引き寄せられる傾向にあると同時に流束に沿って流れる力の作用も受けている。点線の円中が一つの $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスターのモデルである。この周囲が γ_{SNmeta} 相という環境になる。

さて、 $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ の崩壊が $\underline{\text{N}}^*$ 発生原因との考えから、 $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ の生成を一つ

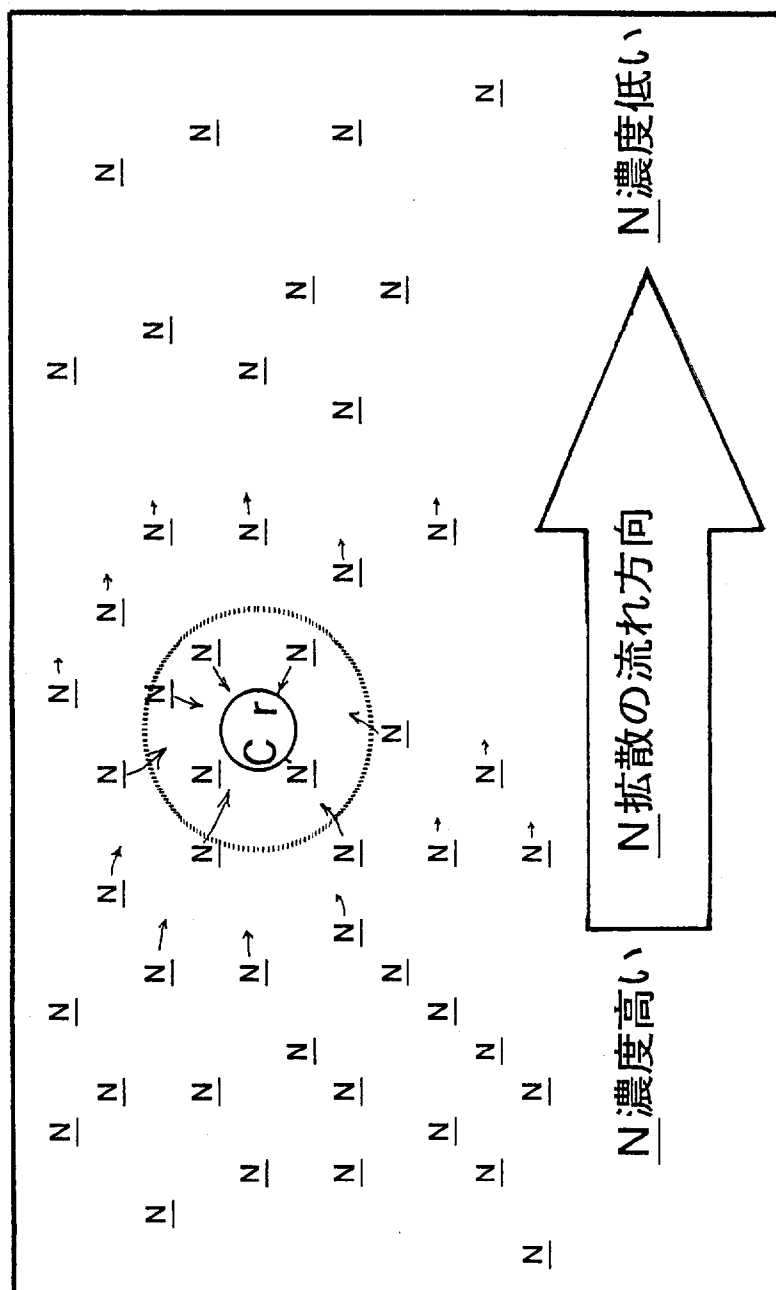


図4. 18 $Cr \cdot N \times$ クラスタ形成と周囲の N の拡散流の関係のモデル

Cr 原子が固定された媒質中を N が流れ、 Cr の周囲の N が引きつけられ、
 且、やや距離ある N は全体の流れの作用で Cr の引力を和らげられる。

の利得 (G_{cri}) と考えれば、それは $C_r \cdot N_x$ クラスターの個数と γ_{SNmeta} 相中の $\underline{N}$ の密度に比例すると置ける。すなわち、

$$G_{cri} = g \cdot c_{Cr \cdot Nx} \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} \quad (4.1)$$

ここに $c_{Cr \cdot Nx}$ は γ_{SNmeta} 窒化層中における $C_r \cdot N_x$ クラスターの個数、 $n_{\underline{N}}$ と $v_{\underline{N}}$ はそれぞれこのクラスター周囲の $\underline{N}$ の密度と流速、つまり合金内部への $\underline{N}$ の熱活性拡散流速に関係するものである。g は利得係数である。一方、図 4.18 のモデルのように $C_r \cdot N_x$ クラスター付近の $\underline{N}$ の全体的な拡散流束は、クラスターの形成を抑制する面も同時にあるので、 $[\gamma_{SN}]_{cri}$ 形成の抑制要因 ($L_{\underline{N}}$) は $n_{\underline{N}}$ と $v_{\underline{N}}$ にも比例する。すなわち、

$$L_{\underline{N}} = \lambda \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} \quad (4.2)$$

λ は抑制係数である。つまり、 $[\gamma_{SN}]_{cri}$ 形成速度 ($d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt$) は利得と抑制傾向の差であるから、

$$\begin{aligned} (d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt) &= G_{\underline{N}} - L_{\underline{N}} \\ &= g \cdot c_{Cr \cdot Nx} \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} - \lambda \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

で表すことができる。 $[\gamma_{SN}]_{cri}$ の形成と崩壊が圧倒的に大量な γ_{SNmeta} 相中の極微小な局所において起き、上述の I.1 および 2 の条件から、 $\underline{N}^*$ 放出直前の全 $C_r \cdot N_x$ クラスターの個数 $c_{Cr \cdot Nx}^0$ は放出後の濃度 $c_{Cr \cdot Nx}$ に減少する。その減少分 Δc は、本質的に III.2 の緩和が働き、 $C_r N$ 析出傾向のため $n_{\underline{N}}$ に比例する。そのため次の関係が求まる。

$$c_{Cr \cdot Nx}^0 - c_{Cr \cdot Nx} = \Delta c, \quad \Delta c = \beta \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} \quad (4.4)$$

β はひとつの比例定数である。(4.3) 式と (4.4) 式から

$$\begin{aligned} (d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt) &= g \cdot (c_{Cr \cdot Nx}^0 - \beta \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}}) \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} - \lambda \cdot n_{\underline{N}} \cdot v_{\underline{N}} \\ &= g \cdot c_{Cr \cdot Nx}^0 \cdot v_{\underline{N}} \cdot n_{\underline{N}} - g \cdot \beta \cdot v_{\underline{N}}^2 \cdot n_{\underline{N}}^2 - \lambda \cdot v_{\underline{N}} \cdot n_{\underline{N}} \\ &= -(\lambda - g \cdot c_{Cr \cdot Nx}^0) \cdot v_{\underline{N}} \cdot n_{\underline{N}} - g \cdot \beta \cdot v_{\underline{N}}^2 \cdot n_{\underline{N}}^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

温度一定の場合は、拡散流速一定であるので、 $v_{\underline{N}} = \text{一定}$ から、

$$(d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt) = -k \cdot n_{\underline{N}} - k_1 \cdot n_{\underline{N}}^2, \quad k_1 = g \cdot \beta \cdot v_{\underline{N}} \quad (4.6)$$

$$k = (\lambda - g \cdot c_{Cr \cdot Nx}^0) > 0 \text{ or } < 0, \quad (4.7)$$

λ と g の値は確定されないが $c_{Cr \cdot Nx}^0$ が十分に大きい時、 $k < 0$ となり得る。この符号

は $g_{Cr \cdot Nx}^0 = \lambda$ で入れ替わり、 $(d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt)$ は $k > 0$ で負、 $k < 0$ で正である。つまり $k < 0$ の場合、 $Cr \cdot Nx$ クラスター濃度が十分高くなり $[\gamma_{SN}]_{cri}$ 形成の可能性が高まり、その崩壊による N^* 生成に基づく窒化促進現象が保証されることを意味する。

さて、ここで SUS 304 鋼などの高 Cr オーステナイト合金の実際の窒化について関係する各要因を導入すると、形成される $[\gamma_{SN}]_{cri}$ は Cr 原子中心のクラスターと考えているので、 γ_{SNmeta} 相中のその個数は Cr 濃度に比例する。一方、同様の考えで n_N は Cr 濃度に比例すると同時に雰囲気中の窒素ポテンシャル（アンモニア分圧）にそれぞれ比例するとして扱える。つまり

$$c_{Cr \cdot Nx}^0 = \kappa \underline{Cr}, \quad n_N = \kappa' \underline{Cr} p_{NH_3} \quad (4.8)$$

ここに $\underline{Cr}$ は合金の固溶 Cr 濃度、 p_{NH_3} はアンモニア分圧、 κ および κ' は定数である。いま、 $c_{Cr \cdot Nx}^0 \simeq c_{Cr \cdot Nx}$ として、(4.8) 式を (4.3) 式に代入すると

$$\begin{aligned} (d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt) &= g_{Cr \cdot Nx} n_N v_N - \lambda n_N v_N \\ &= g \kappa \underline{Cr} \kappa' \underline{Cr} p_{NH_3} v_N - \lambda v_N (\kappa' \underline{Cr} p_{NH_3}) \\ &= g' \underline{Cr}^2 p_{NH_3} - \lambda' \underline{Cr} p_{NH_3} \\ &= (g' \underline{Cr} - \lambda') \underline{Cr} p_{NH_3} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$g' = g \kappa \kappa' v_N$, $\lambda' = \lambda \kappa' v_N$ でそれぞれ定数である。(4.9) 式は $(d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt)$ が $\underline{Cr}$ と p_{NH_3} の両者に依存していることを表している。また、(4.7) 式から

$$k = \lambda - g_{Cr \cdot Nx}^0 = \lambda - g \kappa \underline{Cr} \quad (4.10)$$

となり、 $k < 0$ 、 $g \kappa > 0$ の場合、 $[\gamma_{SN}]_{cri}$ の生成が保証される演算結果から、 k が $\underline{Cr}$ に依存し、実際の合金においてその濃度が高ければ、条件 $k < 0$ の可能性が生まれる。つまり、 N^* 生成が少なくとも $[\gamma_{SN}]_{cri}$ の形成に依存しているとすれば、 N^* の発生速度 (dN^* / dt) は臨界クラスターの生成速度 $(d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt)$ に対応し、(4.9) 式と (4.10) 式から、次の重要な結論が引き出せる。

1. N^* の発生速度は合金の Cr 含有量とアンモニア分圧に依存する。
2. N^* の発生を左右するのは合金の Cr 含有量の多寡である。よって、窒化促進をもたらすに足る十分な $[\gamma_{SN}]_{cri}$ 形成には、一定量以上の Cr 含有量が必要である。

この考察の結論は本章の実験結果とよく一致する内容である。例えば Cr 濃度が約 11 質

量%のめっき層 A には窒化促進機能が観察されず、Cr 濃度約 18 質量%のめっき層 B には明らかな促進機能が認められたことは、この結論の妥当性を十分支えている。

以上の取扱いは、合金の析出現象を次のような新たな概念に沿って見直したものである。「過飽和固溶状態は一種の化学ポテンシャルの分布反転状態であり、時効処理はこの状態の緩和、つまり基底状態（平衡状態）への遷移である」。一般に高温から急冷された合金の過飽和固溶状態は合金全体に一様であり、時効による緩和過程も当然ながら単一過程で終了し不可逆である。一方、この分布反転が窒化ポテンシャルのポンピングによって窒化層表面で常に維持され、且つ窒化層内部にはこの緩和作用が働き、その過程で N^* が発生する現象を取扱ったのが、上述の演算過程である。この取扱いはレーザーに関する最も簡単なモデルを下敷きにしており、レーザー作用と窒化促進作用との共通性、類似性を各要素に対して比較対応させると次の表 4. 9 の通りである。

表 4. 9 窒化促進作用とレーザー作用との類似性の対称

共通性	レーザー作用	窒化促進作用
状態 ポンピング 分布反転要素 緩和過程 放出物質	熱平衡から遠い（分布反転） 光波、放電など 電子エネルギー準位 基底状態への遷移 光子	熱平衡から遠い（分布反転） NH_3 、プラズマ 化学ポテンシャル 析出現象 N^* { $[\gamma_{SN}]_{cri}$ 形成に依存 }
対応性	光子密度 励起原子個数	過飽和固溶窒素密度 Cr, Nx クラスター個数

光子の発生速度には $(d[\gamma_{SN}]_{cri} / dt)$ を、光子密度には n_N を、励起原子の個数には $c_{Cr \cdot Nx}$ をそれぞれ対応させ、相似の演算が成り立った。最後に繰り返せば、仮定 I. 7 に記した様に一旦出現したエンブリオ $(\gamma' \cdot CrN)_{emb}$ の一部が安定な析出状態まで落ちて行かずに、再び周囲の大過剰の γ_{SNmeta} 中に取込まれて解消してしまう現象を議論の前提として重視している。エンブリオの揺らぎは相変態理論や核生成理論において古典的にも親しい概念である。

なお、結論 1 および 2 に関して、Cr 含有量の詳しい検討は次の第 5 章において行う。また、アンモニア分圧の影響について補遺 II において検討する。

4. 5. 1. 2 Cr・N_x クラスターの形成と再固溶

4. 5. 1. 1節において合金中の固溶クロム原子 (C_r) を囲む過飽和な固溶窒素、(N) の拡散流束を考えて γ_{SNmeta} 窒化層中に臨界クラスター ($[\gamma_{SN}]_{cri}$) が形成される条件を考察した。図 2. 37 に呈した γ_{SN} モデルの信憑性は、実験上の検証はもとより、 $(\gamma' \cdot CrN)_{emb}$ の再固溶と γ_{SNmeta} 相の再生仮説の論理的整合性にもかかっている。さて、この再固溶の問題は時効合金の G. P. ゾーンの復元、析出相のオストワルド成長など現実に観察される現象として知られている。特に、復元の問題は平衡安定相析出以前の溶質の集合体の挙動として扱われており、 γ_{SN} モデルを呈示する根拠として格好の例である。この問題に対して Pashley *et al* は、Al-1.2% Mg₂ Si 合金の低温時効の G. P. ゾーンの溶解（復元、微細化）と成長（粗大化）を速度論的安定性によって説明しようとした [11, 14]。その内容は、このゾーンをクラスターとして扱い、ある臨界サイズのクラスターの安定形成と再固溶を、液滴の安定性に関する Gibbs- Thomson の式を基礎として議論を展開したものである。この取扱いは、 γ_{SN} モデルにおけるエンブリオの形成とその再固溶を論ずる際にも当て嵌まり、前節の臨界クラスターの安定性議論と根底で共通した概念でもある。以下はこの理論に則した試論である。

いま、ある合金中の溶質原子の濃度を W とする。温度 T_1 において半径 r のクラスターが n_r 個生成し、クラスター中に凝集した溶質原子の割合を α とすれば、ある時点における全クラスター中に占める溶質濃度は αW である。故に合金母相中に残っている溶質原子の濃度、 X_{Mat} は

$$X_{Mat} = W (1 - \alpha) \quad (4. 11)$$

で表せる。今、温度 T_2 ($\geq T_1$) における合金中の溶質原子の過飽和度を S とし次の定義を与える。

$$S = W (1 - \alpha) / C_2 \quad (4. 12)$$

ここに C_2 は、クラスター/母相の界面が平行（半無限大のクラスターを想定）で、且つ母相温度が T_2 の時の溶質濃度である。

さて、温度 T_2 で成長できるクラスターに臨界サイズがあるとすれば、そのクラスターに到達する溶質原子の流れ速度 J_A が、クラスターからその原子が蒸発する速度 J_B より大きいことを考えることにより、それを求めることができる。

$$J_A - J_B > 0 \quad (4. 13)$$

Gibbs- Thomson の式に基づけば、半径 r のクラスターと接する母相中の平衡溶質濃度 C は C_2 より大きく、次の関係が成り立つ。

$$\ln (C / C_2) = 2\sigma V_m / r R T \quad (4. 14)$$

σ はクラスターの単位面積当たりの界面自由エネルギー、 V_m はクラスターの分子容である。さて、合金中のクラスターについての J_A と J_B を考えれば、 J_A は母相中に残存する溶質濃度に比例するので、比例定数 A を与えて、(4-12) 式から次式が求まる。

$$J_A = A C_2 S \quad (4.15)$$

一方、半径 r のクラスターから逃げてゆく溶質の量 J_B は、クラスター/母相界面の母相中の溶質濃度 C に比例するので、比例定数を B とすれば (4-14) 式から次の式が導かれる。

$$J_B = B C_2 \exp(2\sigma V_m / r R T) = B C_2 \exp(k / r) \quad (4.16)$$

A と B は母相中の溶質原子の拡散定数および空孔濃度などに関係した定数であるが、 r が大きい場合はあまり差はない。つまり $S = 1$ で $A = B$ である。また k は定数である。以上の議論から、ある臨界サイズのクラスターが安定に存在する条件は、

$$J_A - J_B = A C_2 S - B C_2 \exp(2\sigma V_m / r R T) > 0 \quad (4.17)$$

であり、(4.17) 式から次式が誘導される。

$$r \ln(A S / B) > 2\sigma V_m / R T \quad (4.18)$$

以上までが Pashley *et al* の論点の踏襲であるが、(4.18) 式を γ_{SN} モデルに当てはめて考察を進めるために、上の議論中の各物質にそれぞれ次の対応を与える。

合金母相	→ γ_{SNmeta} 窒化層
溶質原子	→ 固溶クロム (C_r)
臨界サイズのクラスター	→ $C_r \cdot N_x$ クラスター

前節と同様、 $C_r \cdot N_x$ クラスターの安定形成を $[\gamma_{SN}]_{cri}$ の生成素因として扱う。いま、(4.18) 式を基に γ_{SNmeta} 窒化層中における $C_r \cdot N_x$ クラスターの形成を考えると、 $C_r N$ と $\gamma\text{-Fe}_4 N$ の母相との格子関係から、その形状は球状ではなくむしろ板状ないし薄片状と考えた方が妥当であろう。そのため (4.18) 式の球状クラスターの半径、 r の代わりに便宜的な寸法係数を考慮した新たな定数、 χ を導入すると、

$$\chi \ln S > 2\sigma V_m / R T \quad (4.19)$$

を得る。この場合、 γ_{SNmeta} 窒化層は焼入れされた状態でないので、過剰な空孔の存在は

考慮しなくとも良く、またクラスターの形状から $A \simeq B$ とした。右辺を移行して

$$\chi \ln S - 2\sigma V_m / RT > 0 \quad (4.20)$$

(4.20) 式の左辺第2項は一定温度の定数であるが、負の値を取ることはない。この式こそ、ある Cr 濃度の γ_{SNmeta} 相が、一定温度、 $T(> T_R)$ において $Cr \cdot N_x$ クラスタを安定に形成する条件であると同時に、 N^* を発生するに足る量の $[\gamma_{SN}]_{cri}$ を形成する条件をも規定している。一方、この過飽和度 S は、 $Cr \cdot N_x$ クラスタを形成した周囲の母相中に残る Cr 濃度に関係する。だから、 $\ln S$ の値は γ_{SNmeta} 相の平均 Cr 濃度ではなく、クラスター周囲の濃度の高低によっては、 $\ln S < 2\sigma V_m / RT$ なる条件が局所的に持ち込まれる場合がある。この場合クラスターは母相中に再溶解する。つまり、(4.20) 式は、 S そのものが合金母相中の Cr 濃度のみに直接依存することを要因として、窒化促進もこの Cr 濃度に依存していることを示唆している。

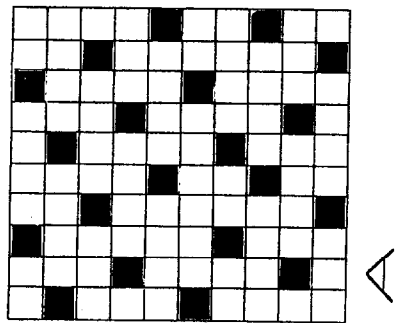
さて、以上の議論は、一定温度の γ_{SNmeta} 相中でのクラスターの形成と再固溶の問題であった。一方、G. P. ゾーンの復元は人為的温度の上下で起きる現象である。この点本議論中で母相中の著しく高濃度の窒素に言及しては来なかったが、クラスター周囲の母相には勿論、 γ_{SNmeta} 相全体が高密度で窒素が存在している。一定温度でのクラスターの形成と再固溶を扱う本議論では、この高密度窒素の局所の変動を温度に変わるパラメータとする見地の方が現実性があると考えられる。例えば、クラスター周囲の母相中で $\ln S < 2\sigma V_m / RT$ なる条件が成立ち、このクラスターが再固溶する際、そこが高密度窒素化していれば、このクラスターの γ_{SN} 相化が容易と考えられる。つまり、SUS304 鋼の母相が γ_{SN} 相と成るためには著しい高濃度の窒素によって与っていると認められるからである。

以上の議論から、SUS304 鋼の窒化促進現象を理解する上で、 $2\sigma V_m / RT = k (> 0)$ 、かつ $S \simeq X_{Mat} \{= W(1 - \alpha)\}$ とおき、前節同様、臨界サイズに達したクラスターの形成と安定性のみが $[\gamma_{SN}]_{cri}$ の生成を保証し、 N^* を生成することができるものとすれば、(4.20) 式を基に、その条件として次の関係を結論として導ける。

$$\chi \ln X_{Mat} - k > 0 \quad ; \quad N^* \text{ 生成する} \rightarrow \text{窒化促進現象発現する。} \quad (4.21)$$

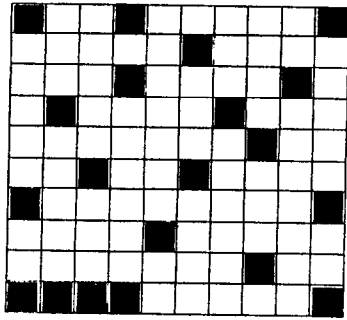
$$\chi \ln X_{Mat} - k < 0 \quad ; \quad N^* \text{ 生成せず} \rightarrow \text{窒化促進現象発現せず。} \quad (4.22)$$

例えば、一定の k に対して Cr 濃度が高いほど X_{Mat} は大となり (4.21) 式の条件が満たされ、本章のめっき B アンバーの実験結果の妥当性を支える。また、(4.22) 式がクラスター周囲の局所的な母相に持ち込まれれば、その再固溶の可能性が見込める。図4.19はこの過程を2次元のモデルとして示した図である。 $X_{Mat} = W(1 - \alpha)$ から、 $Cr \cdot N_x$ クラスタの形成量が多くなれば $\alpha \rightarrow 1$ となる。この場合、母相の Cr 濃度が十分に高い場合でも、 Cr の拡散速度が遅ければ、このクラスター周辺母相の X_{Mat}



A

均質な γ_{SNmeta} 相
Cr 濃度: W

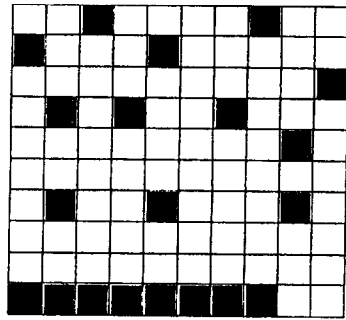


B

4 個の $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスタ
形成 (左上)。周囲に僅かな
Cr 不足域生ず。

$$M_{\text{mat}} = W (1 - \alpha)$$

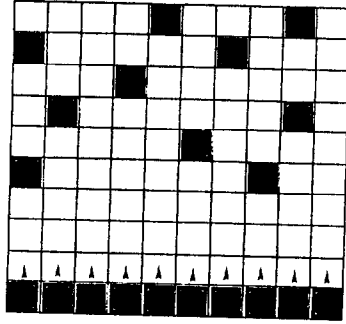
$$\alpha = 4 / 20$$



C

クラスタ-8 個に増殖する。
Cr の拡散が遅いため Cr
不足域成長。

$$\alpha = 8 / 20$$



D

クラスタ-の更なる増殖により
周囲は $\propto \ln M_{\text{mat}} - k < 0$ となる。
次段階で $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスタ-の
再固溶 (復元) が起きる。 $\alpha = 10 / 20$

図 4. 19 Fe-Ni-20Cr (原子%) 合金の $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスタ-形成と
再固溶の 2 次元モデル

■印: 1 個以上の N_x を周囲に引きつけている Cr 原子 (単独の $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$, $X \geq 1$)。

□印: Fe あるいは Ni を示すが特別な区別は便宜上付けない。

が極度に低下することも予想される。

さて図4. 19の合金系は、C r原子20個、F eとN i原子の和80個（N i10個程度）の γ_{SNmeta} 窒化層の模式図である。つまり、C r濃度（ W_{Cr} ）20原子%であるが、N濃度は便宜上記入していない。塗りつぶしの■印1個は1個のC rを意味し、少なくとも1個以上のNが付随しているものとする。白抜き□印1個はF eあるいはN iである。F e4個に対し最高1個のNが付随しているとする（ $\gamma'-Fe_4N$ ）。状態Aはクラスターが形成される前の均一な γ_{SNmeta} 相を示している。この相中のある場所に、偶然C rとNの親和力のためC r・N_xクラスターの起点が生じたとする。状態Bがその模式図で、4個のC r・N_xクラスターが左上に生じた場合である（ $\alpha = 1/5$ ）。その周囲は僅かなC r低下を示す。ただし、便宜上C r・N_xクラスター1個を、単に■印1個に簡略化して示した。状態Cはそのクラスターが8個（ $\alpha = 2/5$ ）に成長し、状態Dはさらにそれが10個（ $\alpha = 1/2$ ）に成長した状態を示している。C rの拡散速度が極めて遅いと言う前提から、クラスター量の増大とともにその周囲の母相のC r濃度低下の様子を模式的に示してある。状態CとDにおいてクラスターから遠い母相は γ_{SNmeta} 相の元の W_{Cr} が維持されているが、状態Dのクラスターに接している母相は、 $X_{Mat} \geq 0$ となり、 $\chi \ln X_{Mat} - k < 0$ の条件が持ち込まれている。これはこのクラスターの安定性が局所的に崩れ、状態Dの直後、このクラスターが母相へ再固溶する可能性が高いことである。一方、 γ_{SNmeta} 相中の平均C r濃度は11原子%に減少している。以上の過程は状態Dからの状態Aへの回帰、つまり γ_{SNmeta} 相の再生に他ならない。もしこの場合、クラスター/母相間の界面エネルギーの解放とC r・N_xクラスターの凝集エネルギーの収支が発熱であれば、これが周囲の過飽和なNを励起し、この再固溶が窒素の拡散を促進するはずである。また逆に吸熱であれば、図2. 37の γ_{SN} モデルに相当する。また、クラスターがさらに発達し安定析出物にまで成長すれば、周囲はN高濃度であるから、やはりそのエンタルピー変化量は再近接のNの拡散を早めるであろう。この様に、いずれにしても、 γ_{SN} モデルは窒化促進をもたらす機構として導かれる。

さて最後に付け加えるべき重要な点は、Pashley *et al* の誘導した条件 $r \ln S - k > 0$ 、 $r \ln S - k < 0$ はそれぞれ高温時効の際の G. P. ゾーンの復元と粗大化に対するのひとつの基準であるのに対し、(4. 21) および (4. 22) 式は、単に $\hat{C}_{Cr} \cdot N_x$ クラスターの再固溶（復元の類型）の基準としてだけで無く、 X_{Mat} に母相の C r 濃度を関係づけることにより、このクラスターが γ_{SNmeta} 窒化層中で形成可能か否かを定性的ながら判定する点である。つまり、C r・N_x クラスター形成が $[\gamma_{SN}]_{Cr1}$ 生成と N* の発生を保証する仮説に則せば、窒化促進現象が発現するか否かの基準として意味を持つのである。この点 (4. 21) と (4. 22) 式は、それぞれ 4. 5. 1. 1 節の (4. 7) および (4. 10) 式と同工の判定基準でもある。この様な見地に立てば、 γ_{SN} モデルの γ_{SNmeta} 相の分解→再生サイクル機構が現象論的速度論により新たな妥当性を持って説明される。

以上、Gibbs- Thomsonの式を基に γ_{SN} モデルの理論的背景を2段階時効における復元

を扱った手法に倣って、 γ_{SNmeta} 窒化層中の Cr 濃度変化を中心に、 $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスターの安定形成および再固溶条件を求めた。また、前節では逆に、 γ_{SNmeta} 相中の Cr 原子の周りの固溶窒素とその拡散流束を主体に $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ 形成速度を演算し、それが安定して形成される条件を導いた。その結果、窒化層中に $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ が形成され、 N^* が生じて窒化促進が起きる条件は、定性的ではあるが合金の Cr 濃度の多寡であることが、両者に共通した結論として導かれた。しかし、前節の議論は、 γ_{SNmeta} 窒化層中に $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスターの存在を最初から認め、その一部が $[\gamma_{\text{SN}}]_{\text{cri}}$ に変化する速度を考えたものである。そこにはこのクラスターの再固溶 (γ_{SNmeta} 相の再生) は考慮されていない。一方、本節の議論の下敷きとなった理論は、液滴のオストワルド成長の解析に適用されてもいるように [11]、もともと G. P. ゾーンの復元 (クラスターの再固溶) の取扱を前提としたものである [14]。つまり、 $\text{Cr} \cdot \text{N}_x$ クラスターであれ、 $(\gamma' \cdot \text{CrN})_{\text{emb}}$ であれ、安定な析出物以外は γ_{SNmeta} 相中に再固溶する可能性を許した理論である。この点、後者の方が金属材料学の分野の先例に則しているだけ、図 2. 37 の γ_{SN} モデルを主張するには説得力を持っていると言って良いであろう。しかし、現実には考慮すべき Cr と N 間の化学親和力はこの議論の中では考慮されていない。一方、前節の議論の前提は、この両元素間に働く化学親和力の強さである。この様に両議論の前提条件がそれぞれ異なるので、一方の結果だけでは十分とは言えず、両者相補う側面を持っていると言わねばならない。

本研究の端緒となった Cr_2N と CrN の生成自由エネルギーの温度依存性に基づく洞察から想定された γ_{SN} モデルは、第 2 章の実験事実を背景に呈示されたものである。第 3 章および本章はその検証実験であるが、いずれも γ_{SN} モデルを支持する結果が得られた。特に本章のめっき B アンバーの窒化結果は、窒化促進機能がめっき B 層内に実際に起きたことの検証事実である。これは γ_{SN} モデルを強く支える結果であるが、このモデルの信憑性を理論的に裏付ける保証ではない。しかし、ここに 4. 5. 1. 1 節および本節の議論、特に Gibbs-Thomson の式に基づく時効合金の復元に対する取扱いは、 γ_{SNmeta} 相再生に対して理論的背景からその可能性を与えただけでなく、Fe-Cr-Ni 合金めっき層の窒化促進機能に対する Cr 濃度の関係に対しても有力な根拠を与え、次章の実験に対する道を開いた。

4. 5. 2 Fe-18Cr-9Ni めっきアンバー内の窒素の迅速拡散

流れと駆動力についての現象論的な理論によれば [16-19]、系の平衡状態からのずれが小さいときには流れは駆動力に比例し、例えば温度 T の媒質中を流れる粒子の平均速度 (v_i) は駆動力によりきまり、

$$v_i = - B_i \text{grad}_T \mu_i \quad (4. 23)$$

と書ける。 B_i は易動度、 μ_i は粒子の化学ポテンシャルである。粒子の流れは、

$$j_i = c_i v_i = - c_i B_i \text{grad}_T \mu_i \quad (4. 24)$$

今、 μ_i は温度と濃度 (c_i) のみの関数であるから

$$f_i = - c_i B_i \left(d\mu_i / dc_i \right) \text{grad}_T c_i \quad (4.25)$$

となり、Fick の第1法則がえられ、 $- c_i B_i \left(d\mu_i / dc_i \right)$ は化学拡散係数 (D_i^*) であり、つぎの式で表される。

$$D_i^* = k_B T B_i \left[1 + \left(d\ln \gamma_i / d\ln c_i \right) \right] \quad (4.26)$$

k_B は Boltzmann 定数、 γ_i は溶質の活量係数である。溶質の濃度が十分低い場合、 $\gamma_i \rightarrow 1$ となり、この場合の拡散係数 (D_i) は真の拡散係数と呼ばれ、

$$D_i = k_B T B_i \quad (4.27)$$

いわゆる Einstein の関係である。

以上の理論と本実験結果を対比すると、めっき、無めっきを問わず、同温度のアンバー内の易動度はあらゆる種類の微少粒子に対して同じであるはずである。つまり $d_{\text{plate}} > d_{\text{invar}}$ であっても、めっき基板であれバルクであれアンバー中の窒素原子の易動度 B は同じでなくてはならない。だから $d_{\text{plate}} > d_{\text{invar}}$ の結果は、両拡散窒素の化学ポテンシャル; μ_i の差であり、(4.26) および (4.27) 両式の D_i^* と D_i の差 $[1 + (d\ln \gamma_i / d\ln c_i)]$ である推論もできる。いま、めっき B アンバーおよび無めっきアンバー内の窒素の拡散が Einstein - Smoluchowski の拡散式に従うとして、同温度処理の両試験片の d を評価すると、図 4.11 の 773 K 窒化の結果から、めっき B アンバー基板内の d_{plate} は約 18 ks 後で約 26.5 μm 、同時間処理の無めっきアンバーの d_{invar} が約 12.5 μm であるので、

$$(d_{\text{plate}})^2 = 2 D_{\text{plate}} t \quad (4.28)$$

$$(d_{\text{invar}})^2 = 2 D_{\text{invar}} t \quad (4.29)$$

の関係から $D_{\text{plate}} / D_{\text{invar}}$ が約 6.5 と求まる。 $[1 + (d\ln \gamma_i / d\ln c_i)]$ の項が、上の理論からはこの値に相当することになる。しかし、窒素原子の拡散速度の差は、めっき B 層内に機能するある駆動力のためであり、アンバー基板内における化学ポテンシャルの差に基づいてはいないので、めっき B 層内の窒化促進この理論に基づいてを直接に評価することは無理がある。

一方以上は、拡散過程の取扱には原子のジャンプ機構に基づいた理論があり、侵入型原子の格子拡散に対して、図 4-20 のような模式的図が示され、原子の位置とエネルギーの関係がモデル化されて論じられる [1]。いま位置 A において熱振動している一つの原

子Mが母格子原子の狭い空間を押しわけて隣の位置Bに移動するには、エネルギーの山； ΔG の頂きを越えなくてはならない。位置AおよびBは熱平衡における基底状態であるので、この移動にはかなり大きなエネルギーの揺動が必要である。この理論によれば、原子が平衡位置で熱振動をしている際、一秒間にエネルギーの山を乗り越えようとする頻度は近似的に熱振動数 ν ($\simeq 10^{13} \text{ Hz}$) に等しく、かつこの振動によって原子Mが ΔG の高さに登る状態が起こる時間的割合は $\exp(-\Delta G/k_B T)$ で与えられるから、結局、一秒間に原子Mが移動する頻度は $\nu \exp(-\Delta G/k_B T)$ となる [1]。一個の原子が周囲にZ個の同格なジャンプをすることができれば

$$f_M = Z \nu \exp(-\Delta G/k_B T) \quad (4.30)$$

ここで、現象論的過程から賞用されてきたバルク結晶における拡散定数 D を f_M に関係づけて次式をうる。

$$D = a^2 \alpha \nu \exp(-\Delta G/k_B T) \quad (4.31)$$

a はその格子定数、 α は結晶構造により決まる定数である。Wert と Zenerは同様の過程について活性化エントロピーの概念を導入し、次式を与えた [20]。

$$D = n \alpha a^2 \nu \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT) \quad (4.32)$$

ここに n と α は結晶構造によりきまる定数であり、 R は気体定数、 ΔS と ΔH はそれぞれ拡散の活性化エントロピーとエンタルピーである。 ΔS は位置A状態と活性化状態（山の頂き：絶対反応速度論によれば遷移状態 [21]）との1モル当たりのエントロピー差である。与えられた結晶については、 n 、 α 、 a および ΔH は一定である。特に ΔH は、格子から格子への原子のジャンプにより拡散が進行すると考えれば固溶している原子の位置と結晶格子により決定されてしまい、(4.32)式の中において変わりようがない。以上の諸式は熱平衡状態を前提として導かれているので ν と ΔS は狭い温度範囲内においては一定として扱われる。しかし、一般には、浸炭、脱炭および窒化などの表面反応を介しての拡散層成長過程は典型的な非平衡過程であるが、原子の拡散速度が極めて緩慢なため近似的に熱平衡理論式が適用されている。本実験に於けるアンバーの窒化はこれが適用される過程である。つまり、(4.31)および(32)式により定義された拡散定数が意味を持つ。一方、めっきBアンバー内の迅速な窒素原子の拡散をどう扱うかをこの理論を基に考えると、一般に熱振動数 ν は大きく変わらず、温度が高くなるとジャンプ頻度が指数関数的に大きくなる扱いを受けている [1]。この理論も、原理として熱平衡状態の拡散過程を前提としているが、めっきBアンバー内を迅速に移動する窒素原子の拡散定数を評価する場合、(4.20)式を基に考えようとするれば、上述の束縛から活性化エントロピー項の増大しか付加することはできない。つまり、めっきB層の中で産みだされ

た N^* は、同温度の無めっきアンバー内で熱平衡に近い状態で揺動する窒素原子の活性化エントロピーに付加しうるある過剰の量を持っていると考えることができる。これを γ_{SN} 相の分解再生の繰返しと、その際の反応熱、析出と窒素の過飽和性、それによる局所的格子歪などを考えれば、これらを局所的内部混乱によるエントロピー生成 (ΔS_p) として (4. 32) 式の ΔS に加算することができ、次式を得る。

$$D_{plate} = C \nu \exp(\Delta S + \Delta S_p / R) \exp(-\Delta H / RT) \quad (4. 32')$$

ここに C は $n \alpha a^2$ を表す。(4. 32) および (4. 32') 式ならびに (4. 28) および (4. 29) 式の関係を用いれば次ぎの関係が求まる。

$$d_{plate}^2 / d_{invar}^2 = D_{plate} / D_{invar} \quad (4. 33)$$

D_{invar} に (4. 32) 式を、 D_{plate} に (4. 32') 式を代入すれば、

$$\begin{aligned} (d_{plate} / d_{invar})^2 &= \exp(\Delta S + \Delta S_p / R) / \exp(\Delta S / R) \\ &= \exp(\Delta S_p / R) \end{aligned} \quad (4. 34)$$

結局、 ΔS_p について次の式が誘導される。

$$\Delta S_p = 2 R \ln (d_{plate} / d_{invar}) \quad (2. 35)$$

本実験の場合は、 d_{plate} と d_{invar} を測定することから ΔS_p の概略値を知ることができる。因みに前述した (D_{plate} / D_{invar}) ~ 6.5 であった 773 K の場合、(d_{plate} / d_{invar}) の値が約 2.56 となり、

$$\Delta S_p = 2 \times 8.314 \ln 2.56 = 15.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

と計算され、窒化促進現象に対して ΔS_p なる量を想定して導入すると、以上のような手続きによりこの値が求まる。この ΔS_p は指数項に入っているので僅かの増加が拡散定数の増大に大きく寄与する性質をもつ。さて、この ΔS_p の大小は、温度、めっき組成およびその厚さなどにより影響されと考えられるが、それらの間の相関は本研究の範囲では不明である。

以上の様に SUS 304 タイプのオーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進を非平衡熱力学理論のエントロピー生成を拡張して用いることにより、一応この理論の範疇として記述可能であることを示した。しかしこの扱いは、拡散定数が (4. 32) 式により定まり、かつ温度一定の下、ある拡散層の成長過程の中で強い摂動が起きた場合であり、かつこの強い摂動の全体がエントロピー生成 (湧出し) として活性化エントロピー項に付加す

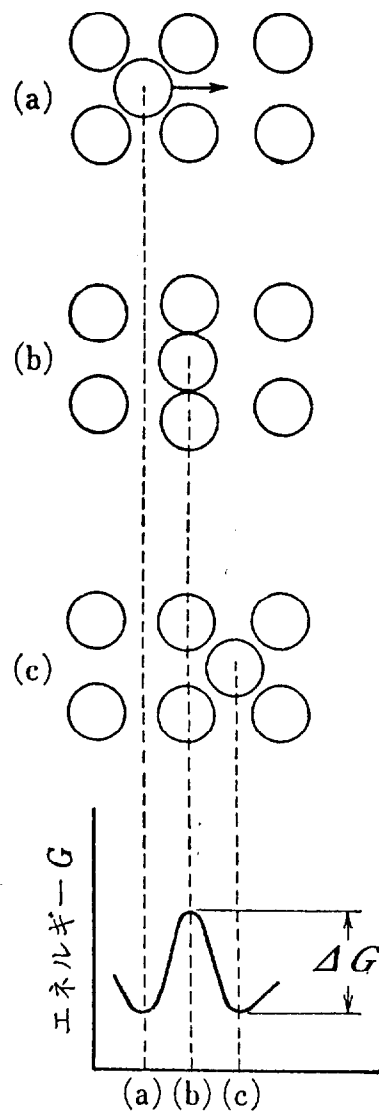


図4. 20

侵入型原子の拡散機構における隣接格子への
ジャンプ過程中的位置エネルギー変化モデル

(a) ジャンプ前、(b) ジャンプ途中（活性化状態）
(c) ジャンプ後。

ることで、拡散定数の増大を記述可能としたものである。さらに、このエントロピー生成が一過性でなく継続して湧出す機構は、準安定 γ_{SN} 中における臨界クラスター形成とその分解再生機構を基に解釈され、これが合金の Cr 濃度と密接な関係にあることが実験結果と併せて論証することが出来た。以下、本章のまとめである。

4. 6 結論

3 種のアンバー、すなわち無めっき、Fe-11Cr-10Ni めっきおよび Fe-18Cr-9Ni めっきを施した各試験片を温度 773~873 K、時間 10.8~25.2 ks の範囲においてそれぞれ窒化処理した結果を以下にまとめる。

1. Fe-18Cr-9Ni 組成めっきを施した基板アンバー内における窒素の拡散浸透深さは、無めっきアンバー内に浸透したその深さよりも深く浸透した。一方、Fe-10Cr-10Ni 組成めっきの基板アンバー内におけるこの浸透深さは無めっきアンバー内とほとんど同等であった。この事実から Fe-18Cr-9Ni 組成めっき層内において窒素原子を促進的に拡散させる駆動力が明らかに働いたこと、またこの駆動力は Fe-10Cr-10Ni 組成めっき層には生じないことが判った。
2. 上の事実は、オーステナイト系ステンレス鋼に認められてきた窒化促進現象が合金内における窒素原子の迅速拡散が継続して維持されることの確証である。つまり、従来唱えられてきた $\gamma-\alpha$ 変態説およびマイクロクラック形成説など諸説の根拠はここに払拭された。
3. この窒化促進の駆動力の根拠として、窒化されたオーステナイト系ステンレス鋼表面下に形成される準安定 γ_{SN} 相内の臨界スラスタ形成速度とその分解、および $Cr \cdot N_x$ クラスターの安定形成と再固溶に基づく N^* 生成を考慮した考察から次の 2 点が結論された。

i) 臨界スラスタの形成速度は Cr 濃度とアンモニア分圧に依存する。

ii) N^* の生成をを左右するのは Cr 濃度の多寡である。

この結論はめっき A および B 試験片の実際の窒化結果を支持するものである。

4. また、この駆動力の評価は、Eyring の速度過程理論を基に導かれた拡散理論式における活性化エントロピー項に、非可逆変化に伴うエントロピー生成量を付加することにより、促進過程に対する窒素の拡散定数の増大を見積もった。例えば、窒素浸透深さが著しいめっき B アンバー内の拡散定数を Einstein-Smoluchowski の式から求めれば、これと無めっきアンバー内の窒素浸透深さから求まる拡散定数の比 (D_{plate} / D_{invar}) が、窒化促進の指標であり、かつエントロピー生成量 (ΔS_p) も求まる。773 K では、 $(D_{plate} / D_{invar}) \simeq 6.5$ 、 ΔS_p は約 $15.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

以上総合すると、従来から拡散が促進される場合は、強制された拡散として本章の緒言で述べた通り少なくない実例が挙げられてはいる。しかし、本実験において確かめられた事

実の重要な点は、同じ熱平衡にあるふたつのアンバー結晶内において、つまり同じ易動度の媒質内において異なった速度の窒素の拡散が観測されたことである。それは著しい結晶格子の乱れ（放射線照射および塑性変型）も無く、従来から知られている現象論的な駆動力の勾配（化学ポテンシャル、応力、電位、温度など）も無い結晶の中での窒素の拡散促進であった。このようにSUS304鋼の窒化促進現象は従来の高速拡散の範疇に無い機構によって起こされた現象として取り扱うべきである。この窒化促進の全体像を把握するには、熱平衡から離れた非線形過程を含む協同現象[15]および化学反応の安定性理論[24]からの取扱いが適しているようである。本章ではCr・Nxクラスター形成を前提とし、その分解反応が起こる際の窒素濃度が臨界的量（一種の励起状態）に達した臨界クラスターの生成速度を考慮し、それを最も単純なレーザー作用の取扱[15]を踏襲して議論した。この際、窒化層最表面における準安定 γ_{SN} 相の維持は著しく高い窒素ポテンシャルのアンモニア（プラズマ窒化の場合は窒素ラジカル）であり、いわゆるポンピング効果に相当させた。この状態が化学ポテンシャルの分布反転と規定される。この取扱から臨界クラスターが形成される条件が誘導され、窒化促進が起き得る条件とその逆の条件が判定された。ルビーや気体レーザーは系全体にポンピング効果が行き渡り、光子を発生するが、本例の場合、その効果はめっきB層の表面の準安定 γ_{SN} 窒化層に限られるものである。しかし表面直下では、CrN析出傾向と絶え間ないNH₃のポンピングによる窒素の供給（Cr拡散より各段に早いNの拡散）との兼ね合いが成立し、準安定 γ_{SN} 相の形成が維持されると理解される。この相は実際に検鏡とX線回折により観察されている。重要なことはこの相中において析出とN^{*}生成が起き、その際、その析出物（{CrN・ γ ′} エンブリオでも {CrN・ γ ′-M₄N} 中間生成物でも）が再び周囲の準安定 γ_{SN} 相中に再溶解する現象を考慮する点である。これは時効硬化合金やAlスタビライズド鋼における復元[12, 13]から類推される現象である。材料学分野において全く根拠のない過程ではない。

文献

- [1] 日本金属学会編、：“転位論”－その金属学への応用－ 丸善（S45）301頁
- [2] ピエール ギラルダンク著、：“技術者の拡散入門” 平野賢一、岡田 健共訳、共立出版（S59）40頁
- [3] Warburton, W.K., and Turnbull, D., : Fast Diffusion in Metals in “DIFFUSION IN SOLIDS, Recent Developments” EDITED BY A. S. NOWICK and J. J. BURTON, ACADEMIC PRESS, 1975.
- [4] Takahashi, T., Sugiyama, K., and Hayakawa, K., : J. Electrochem. Soc. Japan, 34 (1966) 153.
- [5] 石黒孝義 落合浩保、プレーティングとコーティング 6 (1986) 79, 同 7 (1987) 349, 同 8 (1988) 72, 同 9 (1989) 240
- [6] Juza, R., and Sachsze, W., : Z. anorg., Chem., 251 (1943) 201.
- [7] Pugh, W., and Nisbet J. D., : J. Metals, 2, (1950) 268.

- [8] 例えば、講座・現代の金属学 材料編、和泉 修編“鉄鋼材料” 172頁
日本金属学会 (1985).
- [9] Darken L., The Physical Chemistry of Metal Solutions and Intermetallic
Compounds, Proceedings of a Symposium, the National Physical Laboratory,
(1958), 88.
- [10] 飯高一郎：“理論金属学”, 142頁、誠文堂新光社 (1971)
- [11] 幸田成康監修：“合金の析出” 第4章、丸善 1972.
- [12] 竹山太郎 松坂 矯、山田 浩：鉄と鋼 10 (1967) 53.
- [13] Hultgren, F.A., : Blast Furnace Steel Plant, 56 (1968) 149.
- [14] Pashley, P.W., Jacobs, M.H., and Veitz, J.T., : Phil. Mag., 13 (1968) 51.
- [15] Haken, H., : in “SYNERGETICS -An Introduction Nonequilibrium Phase
Transition and Self-organization in Physics, Chemistry and Biology- ”
牧島邦夫、小森尚志共訳 “協同現象の数理 -物理、生物、化学的系における自
律形成” 東海大学出版会 (1980).
- [16] Shewmon, P.G., : in “Transformations in Metals ” McGRAW-HILL, NEW YORK (1969)
- [17] Shewmon, P.G., : in “Diffusion in Metals ” McGRAW-HILL, NEW YORK (1969)
- [18] 妹尾 学、“非可逆過程の熱力学序論”、東京化学同人、1964.
- [19] 深井 有、現代人の物理 3 “拡散現象の物理”、朝倉書店、1988.
- [20] Wert, C., and Zener, C., : Physical Rev., 76 (1949) 1169.
- [21] Glasstone, S., Laidler, K.J., and Eyring, H., : in “THE THEORY OF RATE
PROCESSES ” McGraw-Hill Co., 1941. 長谷川、平井、後藤共訳“絶対反応速度論”
上下 2巻 吉岡書店、1964.
- [22] Nicolis, G., and Prigogine, I., in “Self-Organization in Nonequilibrium
Systems Form Dissipative Structures to Order through Fluctuations” John
Wiley & Sons, (1977). 散逸構造、岩波書店 小島陽之助、相沢洋二訳. (1980).

第5章 窒化促進におよぼすCr濃度の影響

— γ - γ_{SN} 相の分解に及ぼすCr濃度の効果—

5. 1 緒 言

前章において、Fe-18Cr-9Niめっき層は窒化促進機能を持ち、Fe-11Cr-10Niめっきにはそれが認められないことが分かった。ここにオーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長促進にはCr含有量が深く関係していることが判り、 γ - α 変態説 [1]が根拠を失った。

さて、窒化に対する合金元素の影響はFry [2]がアンモニア窒化法を確立したと同時に広く研究され、高Crおよび高Cr高Niオーステナイト鋼の窒化も試みられた[3-6]。本邦においても、1935年代に詳細な研究があり[7]、窒化および窒化鋼の研究は相当以前から行われてきた。近年、Mittemeijerはフェライト鋼の窒化におけるCrの影響を調べ、その濃度と窒化層厚さの関係から、窒化機構は内部酸化理論が適用できると報告した[8,9]。BillonとHendryもこれを支持した[10]。さらに近く、SpiesとBergnerも多くの実験結果を背景に詳しい内部窒化理論を展開した[11]。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化研究は多数有ったにもかかわらず、それらはすべて実用鋼種n (SUS304あるいは316鋼)に限られていた。窒化促進現象に関してもLebrun *et al.*が初めて指摘するまで[1]、報告は皆無であった。現在も、Cr-Ni系オーステナイト鋼の窒化に対してCr濃度がどの様に影響を及ぼすかの研究報告は全く無い。

本章では、Cr含有量の異なるFe-Cr-Ni系オーステナイト合金を熔製し、これらの窒化速度に対するCr濃度の影響を検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 供試鋼の調製と供試材

表5. 1の化学組成の電解鉄、電解クロムおよびニッケル粒を準備し、表5. 2に示した組成の合金を約50グラム得るためにそれぞれを秤量した。これらをアルゴン雰囲気中においてアーク熔解し、ボタン状のインゴットを得た。溶解は表裏を返して3回行なった。このインゴットから、以下の操作により厚さ約1mmの板材を供試材として作製した。

水素焼鈍 (1423 K, 86.4 ks) → 10%水酸化ナトリウム水溶液中に急冷 → 冷間圧延 → 水素焼鈍 (1423 K, 3.6 ks 水素中加熱) → 10%水酸化ナトリウム水溶液中に急冷 → 供試材。

図5. 1はFe-Cr-Ni系3元合金状態図の1373 Kの等温断面図である[12]。各合金7%Cr~19%Crの位置を図中に示した通り、溶体化温度においてはすべてオーステナイト域にある。また、これらの組成を図5. 2のSchaefflerの組織図内に示すと7%Cr-13%Crの合金はオーステナイト域にあるが、16%と19%Cr合金は

表5. 1 溶製合金の原料の化学組成 (質量%)

原料	元 素										
	C	S	P	Si	Mn	Cu	N	O	Al	Ni	Cr
電解鉄	0.0029	0.0036	<0.004	<0.005	<0.005	<0.004	0.0016	0.047			
電解クロム	0.004	0.027	0.002	0.001		0.0001	0.029	0.43	0.001		99.35
金属ニッケル粒	<0.01	0.0003				0.0001				>99.97	0.14

表5. 2 溶製合金の秤量組成 (質量%)

合金記号	元 素		
	Fe	Cr	Ni
7%Cr	73	7	20
10%Cr	72	10	18
13%Cr	71	13	16
16%Cr	73	16	11
19%Cr	70	19	11

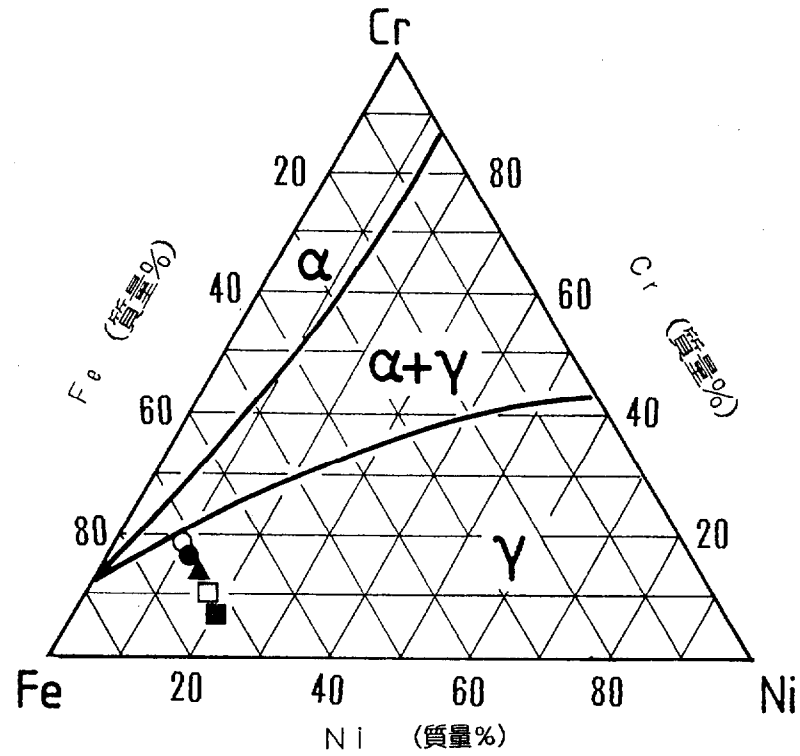


図5. 1 Fe-Cr-Ni 3元系状態図の1373Kの等温断面図

■: 7Cr, □: 10Cr, ▲: 13Cr,
●: 16Cr, ○: 19Cr.

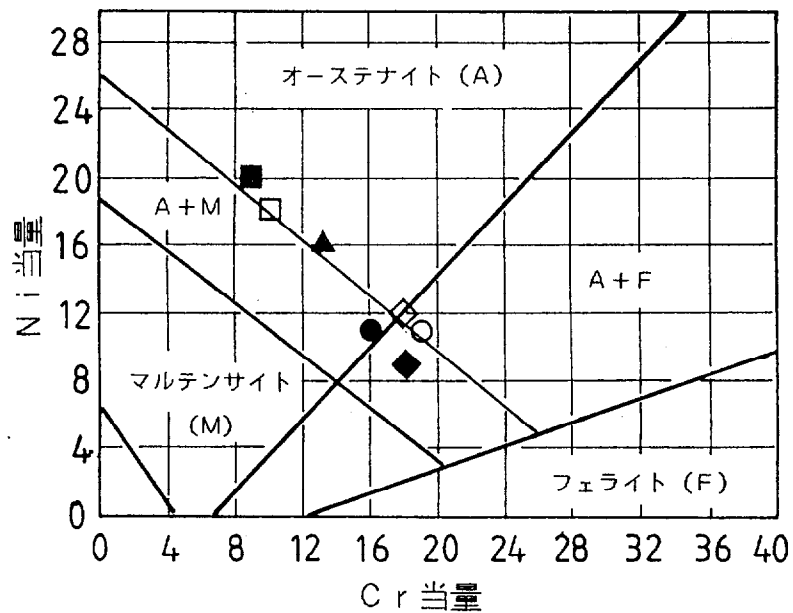


図5. 2 Shaefflerの組織図

■: 7Cr, □: 10Cr, ▲: 13Cr
●: 16Cr, ○: 19Cr
◆: SUS304, ◇: SUS316.

それぞれ若干マルテンサイトとフェライトが存在する領域に位置する。SUS304および316鋼の組成は16%Crと19%Cr合金の極近くに位置する。この両実用鋼は溶体化処理により十分オーステナイト化するので、16%と19%Cr合金も溶体化によりオーステナイト鋼として取り扱える。図5.3に、Cr含有量が最も低い7%Crと最も高い合金19%Cr合金のX線回折図形を示した。わずかなフェライト相の回折は認められるが、本実験の供試材として十分なオーステナイト相である δ 。中間のCr濃度合金もほとんど同様の回折図形を示した。

5.2.2 窒化処理

準備した板材を15mm×20mmに切り出し、表面をエメリー研磨、脱脂、塩酸浸漬による表面活性化後、ただちに窒化に供した。窒化条件は表5.3に示した。窒化操作は第2章と同等であるが、縦型の電気炉を用い試験片を反応管上部から均熱部に吊下げ、所定の処理に供した。

表5.3 窒化条件

窒化雰囲気	処理温度 (K)	処理時間 (ks)
NH ₃	723~853	7.2~32.4

窒化処理後は、表面のX線回折、断面の光学顕微鏡組織観察およびEPMAによる窒化層内の窒素濃度分布を測定した。また、X線回折は、モリブデン回転対陰極を用い、管電圧50kV、電流70mA、ステップスキャン法で行なった。また、EPMA線分析は電子線加速電圧15kV、試料電流30mAの条件で行なった。光学顕微鏡組織観察の腐食液には、マープル試薬をエチルアルコールで半々に薄めた溶液を用いた。

5.3 実験結果

5.3.1 光学顕微鏡組織

図5.4a~eは、表5.2に示したCr濃度が7~19%の各合金をそれぞれ一定条件(853K, 32.4ks)のもとで窒化処理して得られた窒化層の組織写真である。Cr濃度が7%(図5.4a)~13%(同c)までは窒化層厚さはほとんど変化がないが、16%Cr合金(図5.4d)の窒化層は、同一窒化条件でありながら、これらに比べて著しく厚く成長している。19%Cr合金(同e)は、さらに僅かながら厚い。このようにCr濃度の変化は、形成された窒化層厚さとその組織の両方に著しい影響を与えることが認められた。本節では、まず窒化層の組織の特徴について述べる。

図5.4a~cに示したように、7~13%Cr合金は、いずれも窒化層と合金母相との境界が明瞭でないことが共通の特徴である。他方、図5.4dおよびeの16%Crおよび19%Crの場合には、それらの境界ははっきりと認められる。

5-2

§ SUS329(2相ステンレス鋼)にも窒化促進現象が観察される(第7章)

さて、図5. 4 aの窒化層は、極めて特徴のある顕微鏡組織形態を呈している。つまり窒化層素地は母相と見分けにくく、析出物の析出は窒化先端および窒化層内の特定の結晶粒界らしきところを起点として起こり、それが特定の方向に成長し粗大化している。この析出形態は、図5. 4 bにも同様に認められるが、析出の起点は7%Cr合金より分散し、かつ析出物の形状も小さくなっている。さらにCr濃度の多い13%Cr合金は、図5. 4 cに見るごとく、析出の起点はさらに増加し、窒化層全体が小さな析出物の斑模様を呈する。これら析出物の成長は、おおむね窒化層表面に向かっており、窒素の拡散方向に成長している。また、窒化層全体はCr濃度が高くなると表面から内部に向かって灰黒色が濃くなる傾向を示した。

上述のごとく、窒化層厚さの急増は16%Cr合金以上において起きている。13%Cr以下の合金の窒化層はほとんど同じ厚さであるので、Lebrun ほかの報告[1] 以来問題とされてきたオーステナイト系ステンレス鋼における、いわゆる「著しい窒化促進現象」は、Cr濃度に依存していると結論される。かつ、その層成長（窒化速度）促進の機能は、13%~16%Cr間のある組成を境にして突然起きることが暗示された。窒化促進により形成された窒化層の組織は、Cr濃度によって若干違いは見られるが、図5. 4 dおよびeのように、13%Cr合金以下にくらべ微細な構造をしている。なお、この窒化層内の表面から内部への構造の変化は第2章において検討した。

さて、窒化促進そのものは、窒化層厚さおよび質量増加量の測定から論じられ、種々の説が提出されてきたが、窒素の拡散速度が現実には速くなるとして説いたものはない。しかし、図5. 4 cとdとを比較すれば、同一温度のもとで16%Cr合金中の窒素拡散が13%Cr合金中より速く拡散したと考えざるを得ない。この現象は、極めて目新しいばかりでなく、従来の気-固相間反応に基づく一般の拡散浸透理論の枠内では説明ができない。この窒素の拡散促進の実際的検証は、窒化層内の窒素濃度勾配のEPMA分析に基づき後に論ずる。

図5. 5 aおよびbは、10%および19%Cr合金を723 Kにおいて32. 4 ks同時に窒化した試験片の組織である。10%Cr合金には光学顕微鏡組織上、窒化が促進された兆しは認められないが、19%Cr合金にはその兆しが見られる。すなわち、10%Cr合金には、地金に比べ腐食されてない厚さ約15 μ mの白色光沢の窒化層が形成され、表面直下に多数の細い繊維状の析出が直線的に交差して認められる。それら析出物はある特定の結晶面に整合して板状に析出したように観察される。一方19%Cr合金は、約25 μ mの窒化層が形成され、その中に上に述べた白色光沢相も認められるが、黒灰色の塊状の粗大析出物が層中央に析出し、白色光沢相中に析出物が島状にほぼ半分の面積を占めている。これらの結果から、この白色光沢相の形成とその中における析出現象が窒化の促進に関係していると推定される。また、図5. 5は、32. 4 ks窒化の組織を比較したのであるが、これより短時間（例えば7. 2 ks）の場合は、7~19%Cr合金全てに同一厚さの白色光沢の窒化層のみが形成され、高Cr合金にも窒化の促進は認められなかった。Cr含有量と窒素過飽和量の相関は未知であるが、以上の結果と本章以前の事実から、この白色光沢相は窒素過飽和の γ_{SN} 相であると推定される。

5. 3. 2 窒化層成長とCr濃度

前節では、窒化条件を同一にしたときの各合金の窒化層組織を観察した。本節では、温度および窒化時間を変えたときの窒化層成長の時間および温度依存性、窒化層の光学顕微鏡組織観察を基に示す。

図5. 6は、7%～19%Cr各合金を723K, 793Kおよび853Kの各温度において32.4ks窒化したとき形成した窒化層の厚さを、各温度ごとにまとめた棒グラフである。右側の853Kのグラフは、図5. 4に示した観察結果をまとめたものである。この結果から、各合金の窒化層の厚さは窒化温度の上昇と共に増加し、同温度処理の各合金では、Cr濃度の差により明らかな違い認められる。すなわち、16%Crおよび19%Cr合金の窒化層は、いずれの温度においても他に比べてずっと厚く成長して、その厚さは19%Cr合金の方がやや厚い。7%～13%Crの各合金では、いずれの場合も光学顕微鏡観察からは窒化層厚さにほとんど差は認められない。

以上より、Fe-Ni-Cr系オーステナイト合金の窒化機構はCr濃度によって影響され、13%以下の場合、Cr濃度の増加は窒化層形成厚さにほとんど影響しないが、16%～19%の場合は、促進的成長を示す。つまり、13～16%間のあるCr濃度を境として窒化機構は変化する。

図5. 7は、各合金の窒化層成長の時間依存性を表した図である。窒化温度を723K一定に保ち、処理時間を7.2～32.4ksと変えた場合の結果である。窒化時間が最短の7.2ksの場合は、各合金ともほとんどは同じ厚さ(約7 μ m)の窒化層を形成した。この場合、窒化層成長促進はまだ始まってない。14.4ksになると、16%と19%Cr合金の窒化層が他よりほんのわずか厚く形成され、32.4ksになると、7%～13%Crの各合金の窒化層はそれぞれ約15 μ mの厚さであるのに対し、16%と19%Cr合金のそれは、両者とも約25 μ mに達し、明らかな成長促進が認められる。図5. 7の右側の結果(32.4ks窒化)は、図5. 5の組織写真と対応する。図5. 5aは10%Cr合金で窒化層の成長促進が起きてない組織であり、bは19%Cr合金で成長促進が認められた組織である。図5. 5bに見られるように γ_{SN} 相の中に析出が起きることによって窒化の促進がもたらされたとすれば、図5. 7の結果から以下のことを結論できる。16%と19%Cr合金を723Kにおいて窒化すれば、窒化層としてまづ γ_{SN} 相が形成される。次いである時間潜伏の後、この γ_{SN} 相中に析出が起きる。この結果、窒化促進がもたらされる。一方、7%～13%Cr合金は γ_{SN} 相の窒化層組織が保たれつつ窒化され、窒化層の成長促進は起きない。第2章以下示してきた様にこの γ_{SN} 相は準安定相である。

5. 3. 3 窒化層内の窒素濃度

図5. 8は、図5. 4に示した各合金の窒化層(873K、32.4ks窒化)の断面のEPMA線分析結果をまとめて示したものである。すなわち、両図の記号a～eはそれぞれ同一試験片を示している。これらはまた、図5. 6の右側にまとめた各合金の窒化層厚さの比較図に相当する。分析条件を一定にしているので、縦軸のNK α 強度がそのま

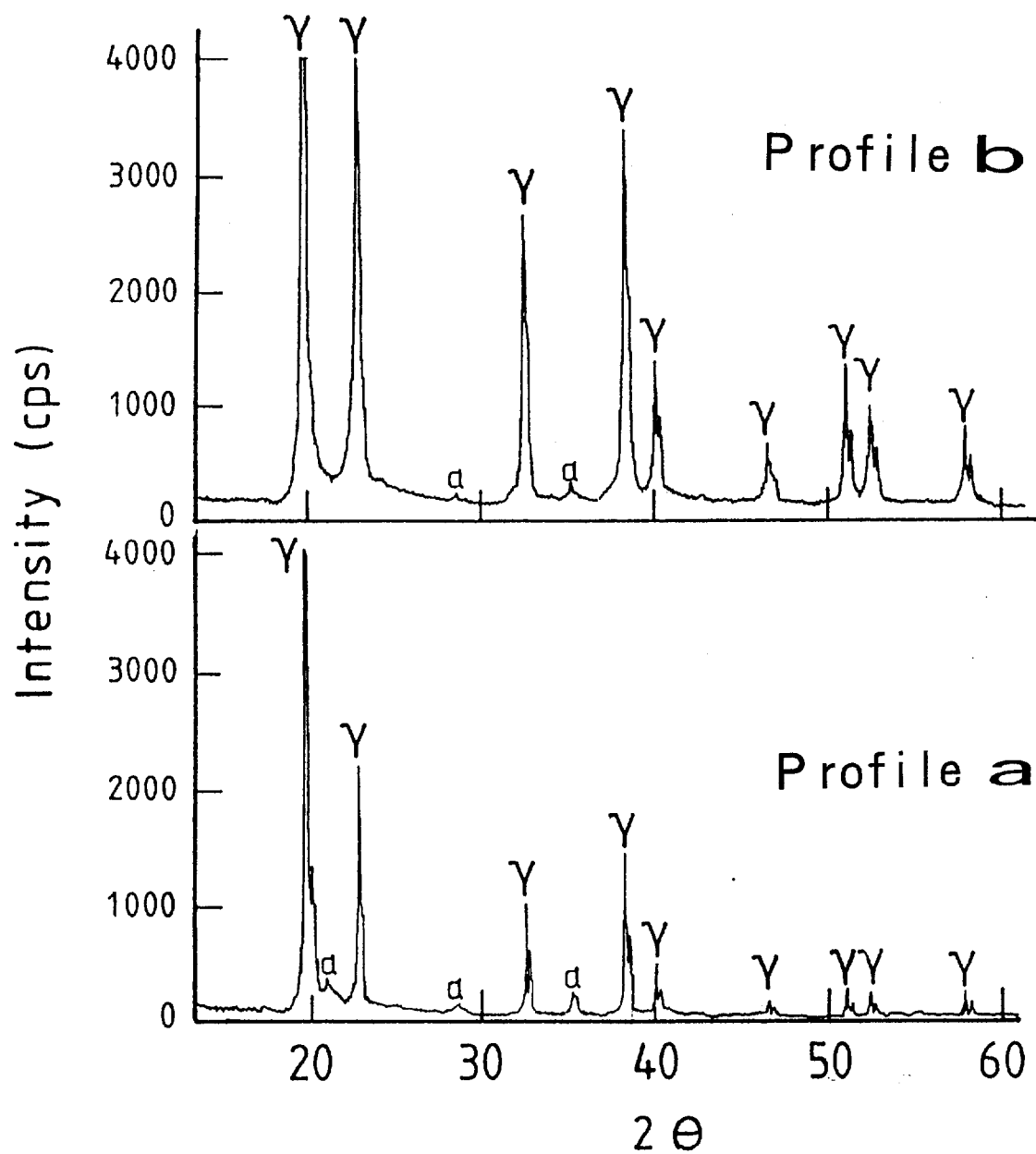


図5. 3 溶体化した供試材のX線回折図形
a : 7% Cr, b : 19% Cr.

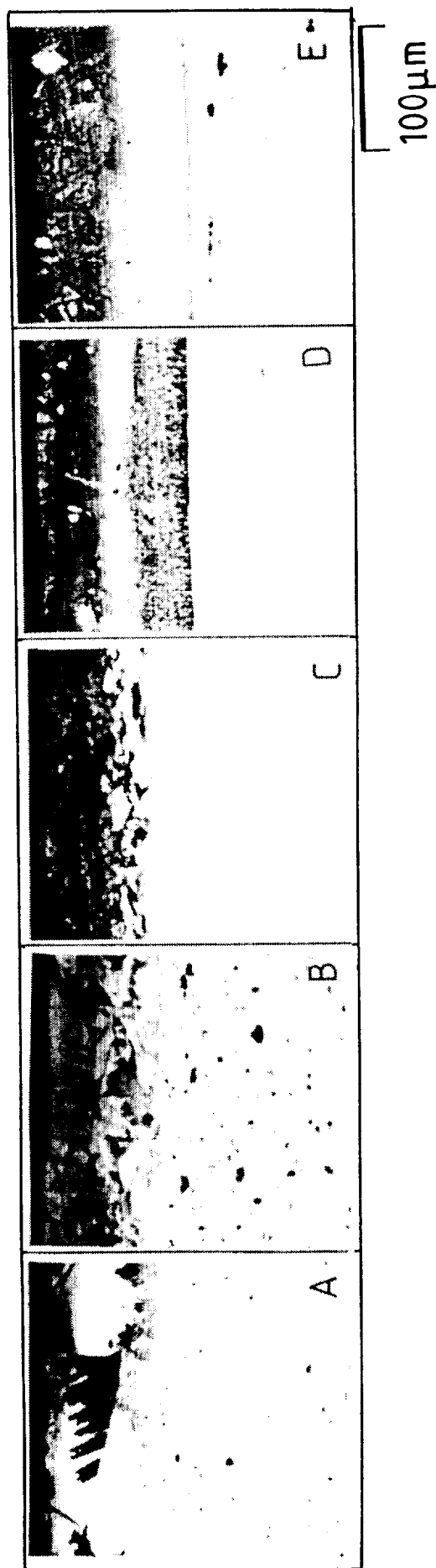


図5. 4 7%Cr-19%Crオーステナイト合金の酸化層の光学顕微鏡組織
 853K, 32. 4ks 酸化
 a: 7%Cr, b: 10%Cr, c: 13%Cr
 d: 16%Cr, e: 19%Cr.

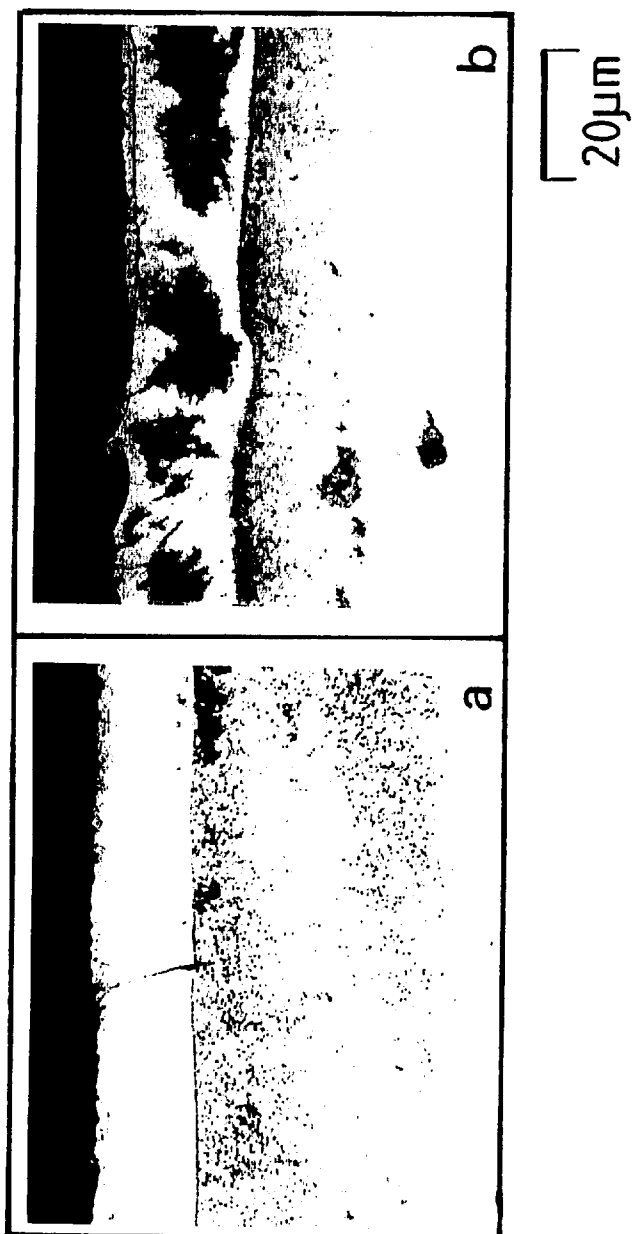


図5. 5 10%Crおよび19%Crオーステナイト合金の酸化層の
光学顕微鏡組織、723k, 32.4ks 酸化
a: 10%Cr, b: 19%Cr.

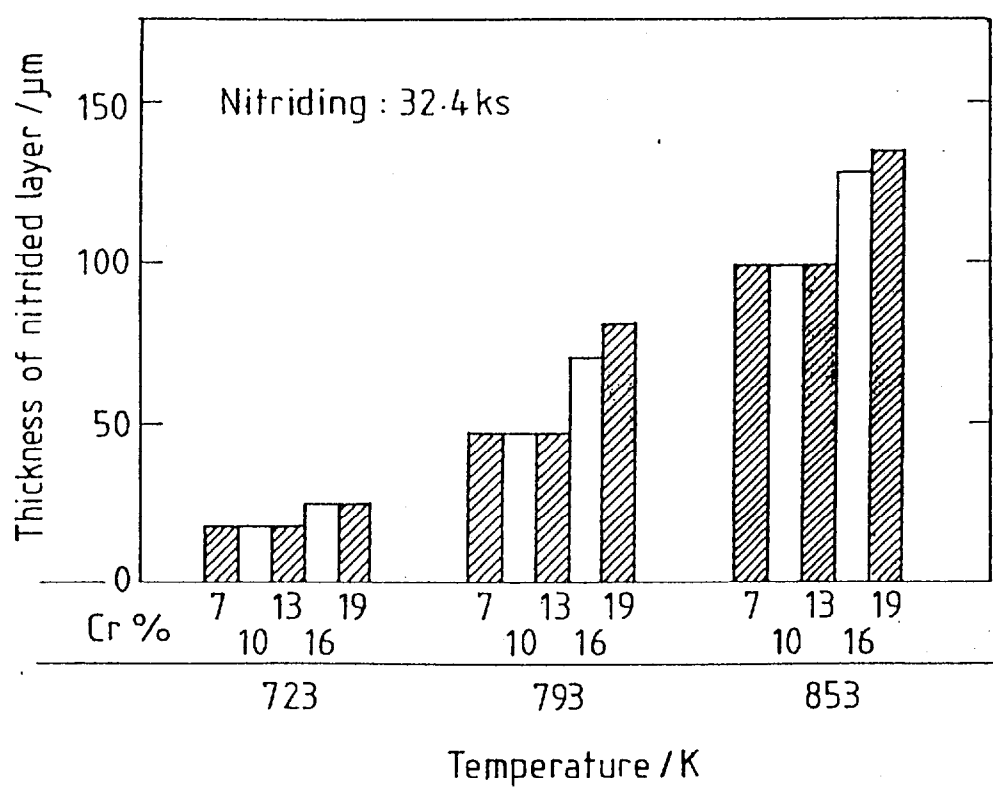


図5. 6 Cr含有量と各窒化温度の窒化層厚さの関係
窒化時間：32.4 ks一定

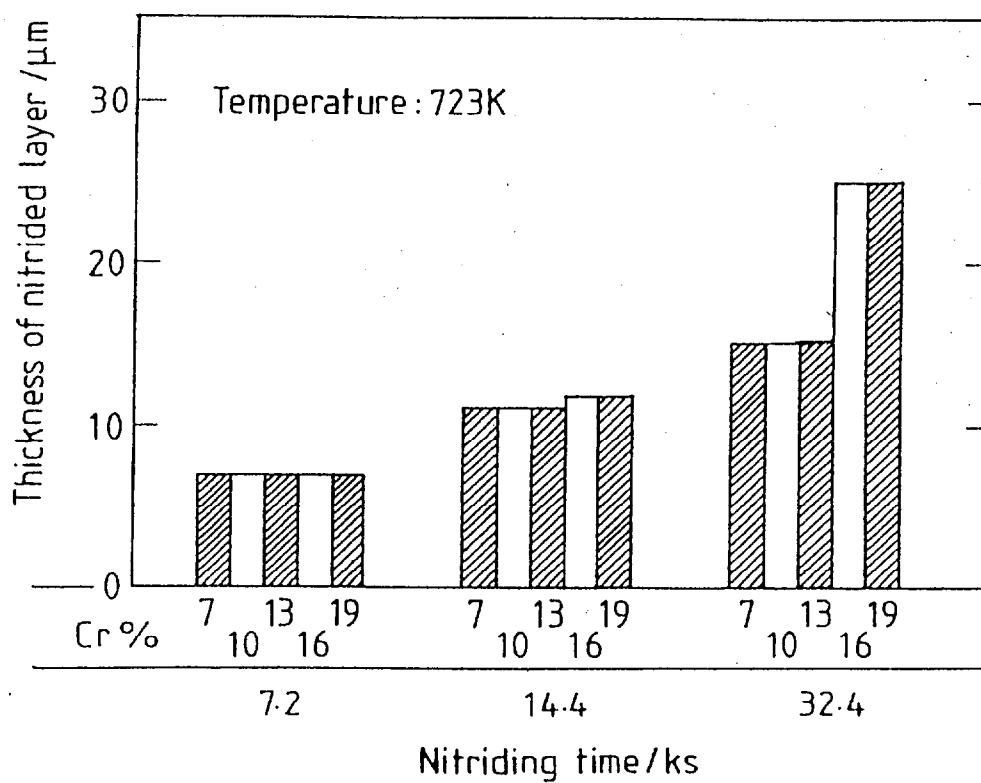


図5. 7 各種Cr含有合金の窒化層形成厚さと窒化時間の関係
窒化温度：723 K一定

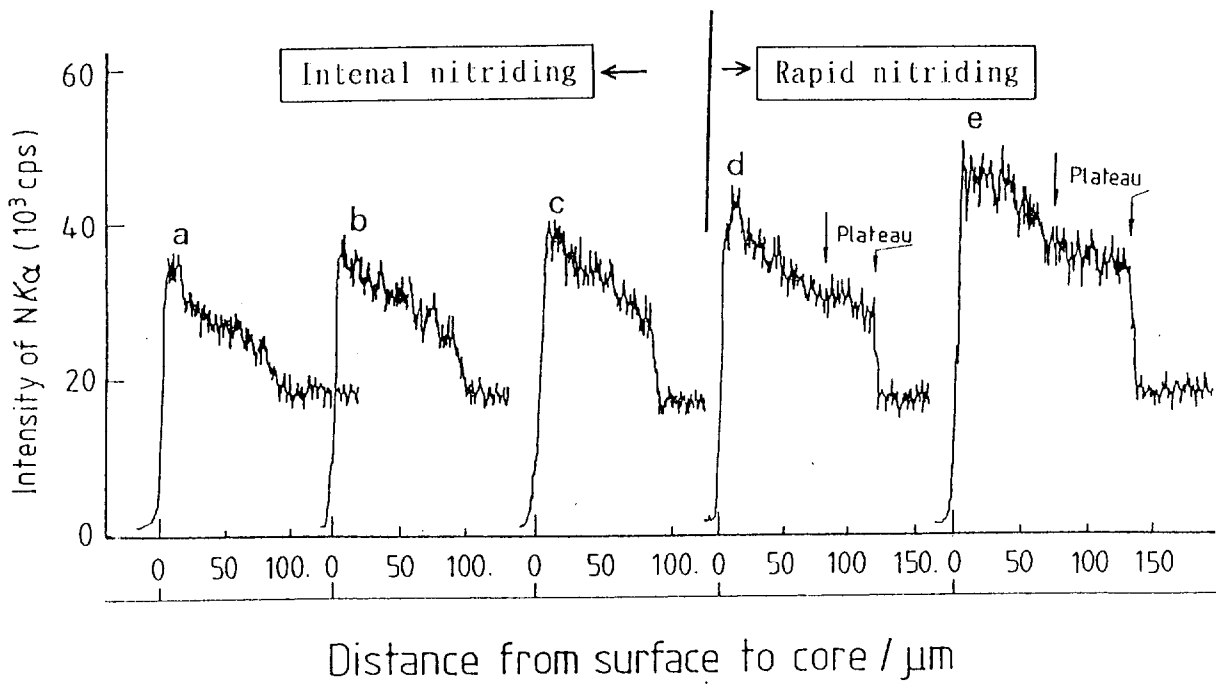


図5. 8 7%Cr-19%Crオーステナイト合金の窒化層内の窒素のEPMA線分析結果、853K, 32.4ks窒化
 a: 7%Cr, b: 10%Cr, c: 13%Cr
 d: 16%Cr, e: 19%Cr.

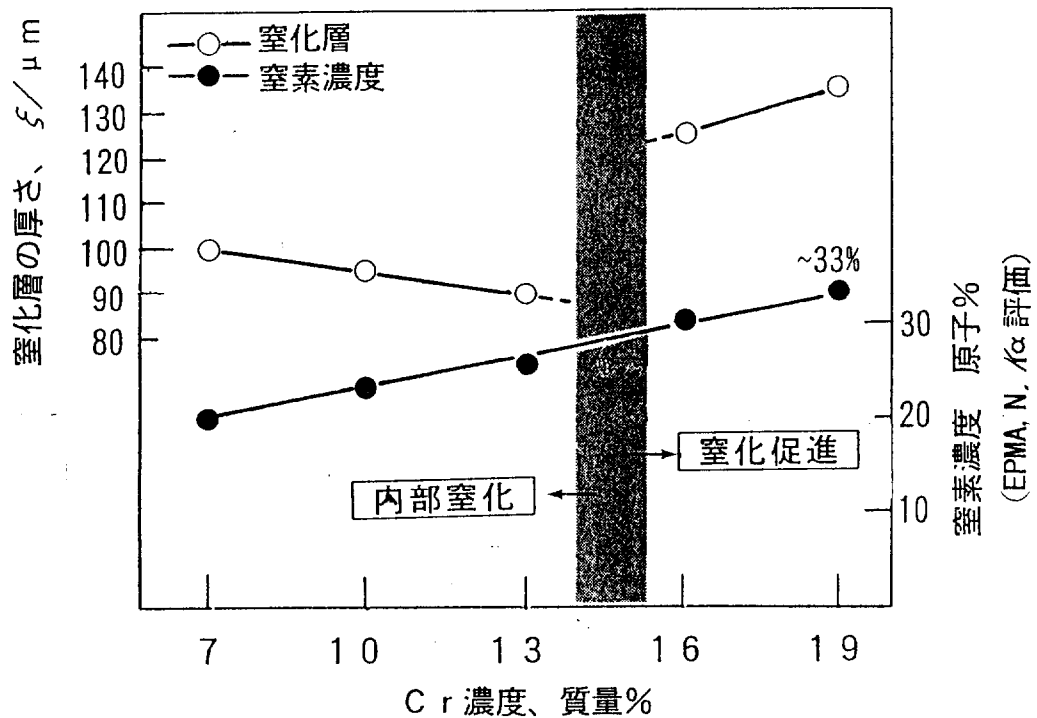


図5. 9 Fe-Cr-Niオーステナイト合金のCr濃度と窒化挙動及び表面窒素濃度と窒化層厚さへの影響：853K, 32.4ks窒化

ま各窒化層内の窒素濃度の比較となり、第2章の図2. 30と同様のEPMA評価から窒素濃度がわかる。図5. 8a～eから以下のことが明らかである。

1. 各合金母相のN γ 強度が同一であること。
2. 表面窒素濃度はCr濃度に比例すること。
3. Cr濃度が増加すると窒化層／合金母相間の窒素濃度差が著しく広がること。
4. 16%および19%Cr合金の窒化層内の窒素濃度勾配に水平部分（プラトー）が現れること。
5. 16%および19%Cr合金の窒化層が著しく厚く成長していること。

さて、図5. 4の光学顕微鏡観察では、7%～13%Cr合金の窒化層厚さは同じに見える、EPMAによる窒素の拡散浸透深さは、7%Cr、10%Crおよび13%Cr各合金は、それぞれ約100 μ m、95 μ mおよび90 μ mと観察される。また、16%Crと19%Cr合金は、それぞれ約125 μ mと135 μ mと認められる。このように窒化層の成長は、7%～13%Cr系列ではCr濃度に逆比例し、16%～19%Cr系列ではその濃度に比例している。これは両合金系列の窒化機構が全く異なっていることの証しである。7%～13%Cr系列では、一応、内部窒化理論[8-11]に適用傾向を示したが、16%～19%Cr系列の場合は、まさに、本研究の問題としている窒化促進現象である。図5. 9は以上の結果を、Cr濃度に対して表面窒素濃度と窒化層厚さとの関係を一括した図である。表面窒素濃度は7%Cr合金では約20原子%に、19%Cr合金では約33原子%にも達した。また、表面窒素濃度は明らかに合金のCr濃度に正比例することがわかる。一方、窒化層形成に関しては13%Crと16%Crの間でのその厚さの不連続な急増が明白である。この結果から窒化促進には合金中のCr濃度が明らかに影響していることが示されている。この見地から、13%Cr以下と16%Cr以上の合金の窒化層内の窒素濃度分布を改めて図5. 8から比較すると16%Cr以上の分布にはプラトー領域を含むことが分かる。これは従来の拡散理論に基づく種々の例[18,19]にも当てはまらない。後に考察するが、このプラトーこそ表面下の γ_{SN} の高窒素濃度部分において現実に迅速拡散する窒素により生じた証拠として論じる。

5. 3. 4 X線分析

図5. 10は、図5. 4に示した各合金の窒化表面からのX線回折図形である。両図の記号はそれぞれ対応し、同一の試験片である。図5. 9に示したごとく各合金は7～13%Crと16～19%Cr合金系列とでは窒化機構を全く異にしているにもかかわらず、図5. 10のa～eは、外見上ほとんど同じ回折パターンを示している。つまり、図5. 10中に記号で記入したような γ' -N相（面心構造： γ' -Fe₄Nlike相）および◆相（面心構造ながら格子定数が γ' -N相より大きい：CrNlike相）が共通して認められる。しかし、各合金の両相を詳細に観察すれば、◆相はCr濃度が増すにつれ回折強度が強くなる傾向にあり、回折角度もわずかに低角度側にシフトしている。 γ' -N相についてもCr濃度の増加と共に回折角度のシフトが認められる。表5. 4は、各合金に検出された◆相と γ' -N相の回折角度とそれらから計算した各格子定数（ a_0 ）を一括比較したも

のである。 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ like 相では、7%および10%Cr合金の a_0 は、 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ の文献値($a_0 = 0.3795\text{ nm}$ [20])よりやや小さく、13%Cr以上の合金は極めて良い一致を示している。このことから γ' N相はこれらFe-Cr-Ni合金中に形成された $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相(Mは置換金属原子)と考えられる。一方CrN like 相は、10%Cr以下ではCrNの文献値($a_0 = 0.4140\text{ nm}$ [21])に較べ小さく、13%Cr合金以上では大きな値を示した。この様に、この相は若干の格子定数の違いはあるものの、異なるCr濃度合金内に析出したCrN相であろう。図5. 10中の γ' N相を詳細にみると $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相の特徴である8面体格子位置の窒素原子による弱い回折線群が認められない。これは γ' N相内の窒素の固溶位置がCr原子の位置に依存してランダムであることを示唆している。

さて、723 Kで窒化した10%Crおよび19%Cr合金の窒化層組織を図5. 5 aおよびbに示したが、図5. 11 aおよびbはこれらの窒化表面からのX線回折図形である。両組織は外観上一見異なるが回折図形は良く似たパターンを呈しており、CrN相(拡大した回折ピーク群)と面心構造の相とが検出できる。また窒化層が薄いため地金のオーステナイトのピークが高角度側に認められる。図5. 11とaと図5. 5 aとを対比すると、10%Cr合金の窒化組織は、白色の窒化層内にきわめてわずかな繊維状の析出物の析出が認められのみであるので、図5. 11 a図の面心構造の相はこの窒化層素地からの回折線と同定できる。この相の格子定数を指数付けし計算すると約0.3871 nmと求められ、 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相の a_0 ($a_0 = 0.3795\text{ nm}$)より大きい。更に図5. 11 bにおける同様の相は19%Cr合金の窒化層素地からのものと認められ、その格子定数は同様に約0.3929 nmと計算される。この数値は $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相の格子定数よりも相当に大きい。つまり、これらの相はその組織的な特徴とから、第2章において詳しく検討した γ_{SN} 相に相当すると認められる。すなわち、 γ_{SN} 相は高Cr濃度のオーステナイト系ステンレス鋼内のみに形成されるばかりではなく、10%Crオーステナイト合金中にも形成され、その表面窒素濃度はCr濃度に比例することが認められる。

一方、CrN相に関しては、19%Cr合金ではその(200)面の回折角度が文献値どおり 19.7° に検出されているが、10%Cr合金ではその回折角度が若干これとずれてはいるが、全体の回折パターンとしてはCrN相と同定し得る。

以上のように、10%および19%Cr合金の723 K (Cr窒化物の T_c 以上)窒化層には、 γ_{SN} 相の素地にCrNが析出形成されることが判った。また、その析出形態にそれぞれ特徴があり、10%Cr合金では表面下の極めて細いWidmanstätten状の析出であり、19%Cr合金では窒化層の中央を占める大きな塊状析出である。この析出物はマール試薬で腐食されているので、その回折線は $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ か Cr_2N あるいはその両方の可能性もある。 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相のピークは γ_{SN} 相のピーク群に重なる可能性が高く、 Cr_2N 相の低角度側のピークはCrNのそれに重なり、約 25° のピークのみは Cr_2N 相からの回折と推定される。つまり、図5. 5 bの最表面の薄い黒灰色の層は Cr_2N の可能性が高い。

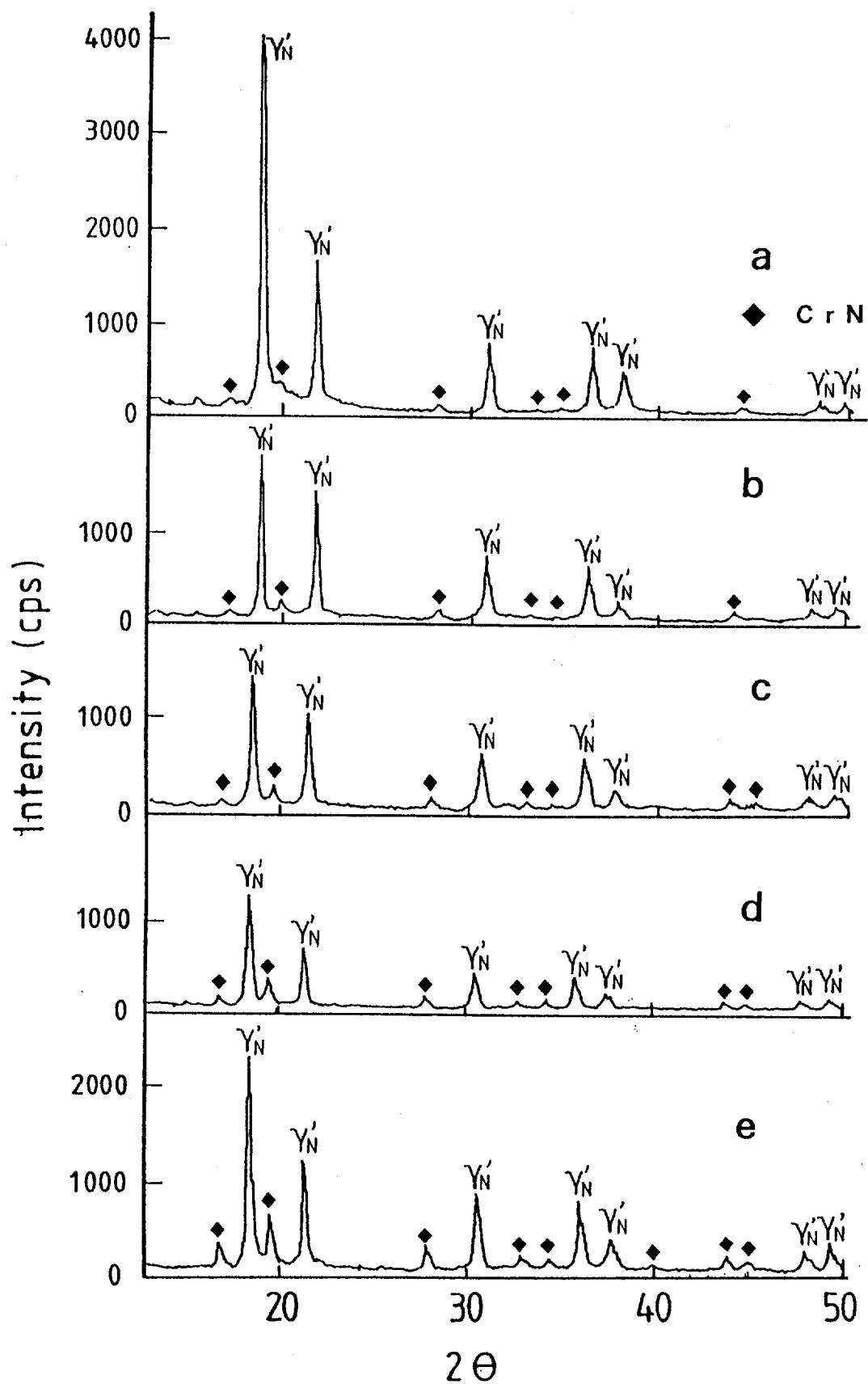


図5. 10 7%Cr-19%Crオーステナイト合金の窒化層表面からの
X線回折図形、825K, 32.4ks窒化
a: 7%Cr, b: 10%Cr, c: 13%Cr
d: 16%Cr, e: 19%Cr.

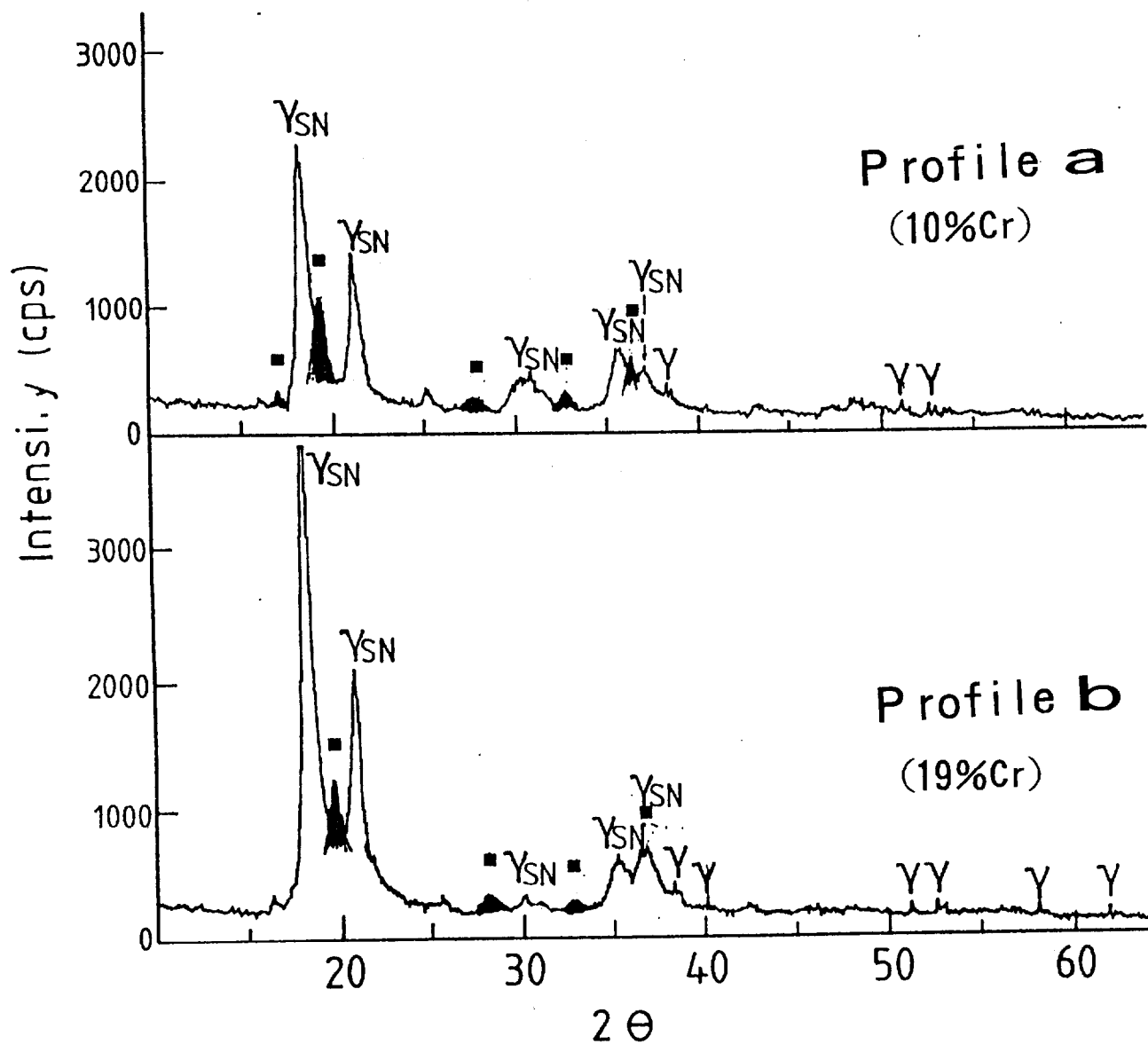


図5. 11 10%Crおよび19%Crオーステナイト合金の窒化層表面からのX線回折図形、723K、32.4ks窒化

γ_{SN} : 窒素過飽和固溶相、■ : CrN相.

表5. 4 Diffraction peak position (2θ) and lattice parameter (a_0) of CrN like and γ' -Fe N like phase formed in various chromium containing alloys nitrided at 853K for 32.4ks.

Nitrided alloys	CrN like phase		γ' -Fe N like phase	
	2θ (220)	a_0 (nm)	2θ (400)	a_0 (nm)
7 % C r	28.3	0.4103	44.3	0.3774
1 0 % C r	28.3	0.4103	44.2	0.3781
1 3 % C r	28.0	0.4146	43.8	0.3795
1 6 % C r	27.9	0.4160	43.8	0.3795
1 9 % C r	27.8	0.4175	43.8	0.3795

a_0 of CrN : 0.4140nm [21], and a_0 of γ' -Fe N : 0.3795nm [20].

5. 4 考 察

例えばCrのような窒化物形成元素を含む鋼の窒化速度論は、内部酸化理論[22, 23]を基に議論されてきた[8-11]。つまり、窒化層の成長（いわゆる窒化速度）は、Cr含有量が多ければ遅くなるという論拠である。Mittemeijerは、Cr濃度が1.88%と3.61質量%のフェライト鋼を窒化し、次の放物線則が成り立つとして示した[8]。

$$\xi^2 = 2 ([N]^s / [Cr]) D_a t \quad (5.1)$$

ここに ξ は窒化層厚さ、 $[N]^s$ は鋼表面に置ける窒素濃度、 $[Cr]$ はCr濃度、 D_a と t は、それぞれフェライト中の窒素の拡散定数と窒化時間である。

一方、Billon と Hendry は、オーステナイト系のAISI 316Lステンレス鋼を1073Kの高温で窒化し、その窒化速度が(1)式と同様の放物線則の次式で示されると報告した[10]。

$$\xi^2 = (52/7) r^{-1} ([N]^s / [Cr]) D_r t \quad (5.2)$$

ここに r は、Cr窒化物の中のCrに対する窒素原子の割合、 D_r はオーステナイト中の窒素の拡散定数である。他の記号は(5.1)式と同じである。さらに、Kindlimann と Ansell は、Fe-Ni-Cr-Ti系オーステナイト合金の窒化にもこの理論が当て嵌まると結論した[24]。このように、フェライト中さらにオーステナイト中を問わず、また低Crおよび高CrかつTiなどの含有を問わず、これらの鋼の窒化は内部酸化理論が適用できると報告されてきた。しかし、本実験結果は、これらの主張に対して明らかに合いない。例えば、Billon と Hendry が主張したように1073Kのような温度では、普通の熱活性化過程に基づく窒素原子の拡散が窒化速度を支配するかもしれない。また、図5.8のEPMAの分析結果に現れたように7~13%Cr合金の窒素浸透深さはCr含有量が高い程浅いので、この濃度までの合金はこの理論で扱えるであろうが、16%と19%Cr合金の窒化層厚さの著しい増加は、1972年、Lebrun *et al* [1] が指摘して以来のオーステナイト系ステンレス鋼の特異な窒化挙動として残される。この解明に対しては基本的かつ系統的な研究はなされてこなかったのである。

さて、16%および19%Cr合金の窒化層厚さの増加は、原因はともあれ、そこに窒素の拡散が促進された結果であると考えざるを得ない。一般に、侵入型元素たとえば窒素や炭素などが、これらの原子と化合物を形成する溶質を含む固相内を単一拡散する場合、その元素によりトラップされることはあっても、加速されることは無い。一方、Darken が指摘したFe中の固溶AlとNの関係のように[25]、 γ_{SN} 相中の固溶Crのまわりに、CrNの化学量論比以上のNが引き付けられたクラスター形成を想定できる。このクラスターからCrNが生成されれば、この化学量論比以上の窒素原子(N^*)は反応の瞬間に孤立しこの反応熱に直接曝される。古典的拡散理論には拡散過程中、このような反応が起きることを前提としてないので、これらの窒素原子(N^*)の拡散には、熱平衡状態下におけるランダムなジャンプ機構に基づく拡散理論のみで説明することは出来ない。

さて、オーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動は物理化学的かつ物理学的にも興味ある現象であるにもかかわらず、鋼の窒化が表面硬化技術の実用研究に片寄りすぎてきた面が強く、単に鋼の表面熱処理における特異な問題として現在に至るまで残され、

解決されずにきた。だが本実験により、窒化促進は、合金中のC r 濃度が一定量以上必要なことが明らかになり、かつこの促進はC r 窒化物の T_c 以上の温度において起きることが判明した。この T_c が700 K付近という実用的に取り扱われる温度に存在しているため、多くの表面熱処理技術者の目に止まり注目されたのである。この現象は、すでに述べてきたように新奇な問題を含んでおり、従来の拡散理論や内部酸化理論のみでは説明しきれない面を持っている。しかし、本実験結果および既報の結果をあわせてFe-Cr-Ni系オーステナイト合金の窒化における窒化層成長促進現象が起きるための幾つかの要因を現象論的な見地からまとめると次の通りである。

1. C r 濃度依存性：窒化促進は13% C r 濃度では起きないが、16%では完全に認められる。
2. 温度依存性：C r 窒化物生成の T_c (約703 K) 以上において窒化促進は起きる
3. 窒素濃度依存性：準安定 γ_{SN} 相中の窒素がある臨界的濃度に達した後、窒化促進が起きる。

要因1と3は、窒素とC r の化学親和力に関係している。要因2は、 T_c を境にして窒化機構が変化することであり、 T_c 以下では安定的に形成される γ_{SN} 相が T_c 以上では分解し、窒化物析出傾向を強く持つことに関係している。この様に、 T_c 以上で形成された準安定の γ_{SN} 相内の窒素濃度がある特定濃度に達した後、この相の一部が図2・37のよば機構で N^* 原子を生成すれば窒化促進が継続して機能することになる。また、図5・5bに認められる塊状の大きな析出物 (C r Nと $\gamma'-(Fe, M)_3N$ との混合析出物) を考えると、これと周囲の γ_{SN} 相との界面における反応により N^* の生成を想定するのも有力である。

さて、この様に、窒化促進は N^* の生成に原因すると推論されるので、最後に窒化層内の窒素濃度分布のプラトーについて議論する。気/固相反応において、気相成分のある特定元素が固溶し、その濃度分布が表面から内部まで一定であれば、一般的に表面反応支配の場合である。また、拡散支配の場合は表面から内部に向かってなだらかな濃度勾配で拡散深さが時間と共にふかくなる。しかるに、図5・8に示した16%および19% C r 合金の窒素分布のプラトーは、表面下に形成された高い窒素濃度層のある部分から内部へ向かって伸びている。しかし同温度処理ながら、窒化促進の起こらない13% C r 以下の合金の窒素濃度勾配はなだらかで拡散理論に当てはまる形である。内部窒化理論と拡散理論が7%~19% C r 合金のすべてに当てはまれば、C r 濃度が高いほど表面窒素濃度は高く、窒化深さは浅いはずである。ところが結果は、表面窒素濃度はC r 濃度とともに高くはなるが、16%および19% C r 合金の窒素浸透深さは、図5・8の通り内部にプラトー部分を呈して、逆に深くなった。このプラトーは表面反応支配による結果ではないことは明らかである。ではこのプラトーの出現をどの様に解釈するか。表面窒素濃度はC r 濃度と共に高くなっているの、合金内のC r 原子中心の臨界クラスターを考えると、第4章の4・5・1において議論したように、このクラスター濃度の高密度化による N^* の生成が考えられる。すなわち、表面直下の γ_{SN} 相の窒素濃度が高くなり分解した結果、そ

こに N^* が生成し、その迅速な拡散により、本来ならかな濃度勾配を示すべき部分の窒素濃度が引き上げられた結果と解すれば理にあう。つまり、図2・37のStageDの過程の N^* の生成が結果として窒化層内の窒素濃度のプラトーを呈したものと結論される[29]。

5. 5 結 論

オーステナイト系ステンレス鋼における変則的な窒化挙動の内、著しい窒化促進現象に対するCr濃度の影響を調べた。以下はそのまとめである。

1. 窒化層成長促進は16%と19%Cr濃度のオーステナイト合金の723～853Kにおいて観察された。しかし、13%Cr以下の合金ではほとんど認められなかった。この結果、 γ_{SN} 相の分解はCr濃度に依存し、約16%Cr以上で分解し、窒化促進をもたらし、13%以下では分解しないことが認められた。
2. この成長促進は、 T_c からあまり高くない温度(723K)では、あきらかにある潜伏時間をおいて開始する。
3. X線回折によれば、723K窒化の10%および19%Cr合金には、 $\gamma'-Fe_4N$ より格子定数が大きく、かつ腐食しがたい面心構造の窒化層が形成した。また、この窒化層の中には、格子が歪んだCrNが観察された。
4. 853K窒化においては、各合金から母相およびCrNとは別の面心構造の相が検出されたが、窒化促進が起きた合金では、その格子定数は $\gamma'-Fe_4N$ より大きく、そうでない合金でのそれは、 $\gamma'-Fe_4N$ より小さかった。前者は γ_{SN} 相で、後者は、窒素を固溶した母相のオーステナイトあるいは窒素をランダム固溶した $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 相と考えられる。
5. 窒化後の各合金の表面窒素濃度はCr濃度が高いほど高くなり、EPMA濃度評価で7%Crで約20原子%、19%Crでは約33原子%窒素に達した。また、窒化層成長促進が認められた合金の窒化層内(16～19%Cr)には、窒素濃度勾配にプラトーが生じた。

結論として、以下のことを強調しうる。オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長促進現象は、本質的に鋼自体の化学組成に基づくものであり、実際に窒素の拡散が促進されたことの結果である。つまり熱活性化過程に基づく拡散理論の枠外の現象であるので、内部酸化理論を基にした窒化理論も当て嵌まらない。窒化層内の窒素濃度プラトーの出現が迅速な窒素拡散が起こされた結果の証拠である。

文献

1. Lebrun, J-P., Michel, H., and Gantois, M.: Mém. Sci. Rev. Métall., 69 (1972) 727-738.
2. Fry, A.: Stahl und Eisen 43 (1923) 1271-1279

3. Jones, B. and Morgan, H. E. : Iron and Steel Inst., Carnegie Scholarship Mem., (1932) 39-86.
4. Jones, B. : Iron and Steel Institute, Carnegie Scholar. Mem., (1933) 51-96.
5. Jones, B. : Iron and Steel Institute, Carnegie Scholar. Mem., (1934) 139-204.
6. Jones, B. : J. Iron & Steel Inst., (London) Advance Copy No. 8 (1937) 169-185.
7. 錦織清治 : 金属の研究、6 (1935) 623-681.
8. Mittemeijer, E. J. : J. of Metals, September (1985) 16-20.
9. Hekker, P. M., Rozendaal, H. C. F. and Mittemeijer, E. J. : J. Mat. Sci., 20 (1985) 718-729.
10. Billon, B. and Hendry, A. : Surface Engineering 1 (1985) 125.
11. Spies, H.-J und Bergner, D. : Härterei-Tech. Mitt. 47 (1992) 346-356.
12. Fe-Ni-Cr合金 1373K. 和泉 修編集 鉄鋼材料、日本金属学会
13. Hannula, S.-P., Nenonen, P. and Molarius, J. in " high nitrogen steels HNS 88" Proceedings of the international conference, Lille FRANCE, 1988, Edited by J. Fost and A. Hendry (The Institute of Metals London) 266-271.
14. Gemma, K. and Kawakami, M. : J. Japan Inst. Metals. 52 (1988) 701-710.
15. Gemma K. and Kawakami, M. : High Temp. Mat. and Proc., 8 (1989) 205-216.
16. Gemma, K., Kawakami, M., Ueda, H. and Mihara, C. : J. Mater. Sci. 27 (1992) 3461-3466.
17. Zhang, Z. L. and Bell, T. : Surface Engineering 1 (1985) 131-136.
18. Crank, J. " THE MATHEMATICS OF DIFFUSION " , Oxford Uni. Press, London, 1957, 99-146
19. Jost, W. " DIFFUSION IN SOLIDS , LIQUIDS AND GASES " , Academic Press, New York, (1965), 68-71.
20. JACK, H. : Proceedings Roy. Soc. A195 (1948) 34, (JCPDS CARD No 6-0627).
21. Turkdogan, E. T. and Ingatowice, J. : Iron Steel Inst. (London) 188 (1958) 242, (JCPDS CARD No 11-65).
22. Wagner, C. : Z. Electrochem. : 63 (1959) 772
23. Rapp, R. A. : Acta Metallurgica, 9 (1961) 730.
24. Kindlimann, L. E. and Ansell, G. S. : Metall. Trans., 1 (1970) 163-170.
25. Darken, L. S., in Proceedings of a Symposium for The Physical Chemistry of Metallie Solutions and Intermetallic Compounds, The National Physical Laboratory. 1958, Paper, No 4G, (H. M. Stationery Office, London) p88.
26. Gemma, K., Tahara, T and Kawakami, M., J. Mater., Sci., 31 (1996) 2885.

第6章 窒化層の再窒化

— γ_{SN} 相の再生 —

6. 1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動に対する諸説、特に窒化促進については、すでに述べた [1-7]。一方、本間によれば、これら現象の他、一度窒化されたオーステナイト系ステンレス鋼は、再度の窒化に対して著しい耐窒化性（窒化層の成長抑止）を示す [8]。この現象は一部の現場技術者にはあまねく知られていた事実のようであるが、その原因についてはついぞ考究された事はなかった。窒化促進と耐窒化性、この相反する性質が同一の合金系に現れることを矛盾なく説明するには、どのような窒化モデルを描き、且つ実験が必要であるか。本章はこの再加熱に伴う耐窒化性が窒化促進を理解するための γ_{SN} モデルから合理的に説明できると考え、この見地から実験を企てたものである。

さて、前章までに γ_{SN} モデルに基づく $\underline{\text{N}}^*$ の生成を提起し、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進現象を実験により検証してきた [7, 9, 10]。ここに改めて現象論的にこれらを要約すると、明らかに次の単純な要因が深く関係している。

- i) Cr 窒化物 (Cr_2N と CrN) の生成自由エネルギーが約 703 K (T_c) において交わること [7]。
- ii) 窒化促進は T_c を越えると始まり、窒化層にオーステナイトが出現する温度 (約 923 K) で止むこと [7]。
- iii) Cr 含有量が約 16 質量%以上であること [11]。

以上の諸点を総合し、かつ γ_{SN} モデルが妥当であれば、窒化層の再窒化においては次の場合が考えられる。

第1に、 γ_{SN} 相が窒化層内に残っている場合；この場合、この γ_{SN} 相により γ_{SN} モデルの機構がそのまま保持され、再窒化処理においても窒化層成長促進現象は継続して観察される筈である。

第2に、 γ_{SN} 相が残っていない場合；最初の窒化層が高温に再加熱されるかして γ_{SN} 相が分解してしまえば、最早、窒化促進現象は起きない筈である。つまり、窒化層の構造が $[\underline{\text{N}}\text{固溶オーステナイト} + \text{CrN}]$ になってしまえば、再窒化による窒素の拡散は、オーステナイト中の拡散係数 (約 $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [12, 13] に支配されてしまうからである。この場合、再窒化によって供給される窒素は、既存の窒化層先端に到達するまでは全く層成長に寄与しないはずである。この間、僅かでも成長があるとすれば、それは初めの窒化層内窒素の内部拡散によるものであろう。

第3に、 γ_{SN} 相が再生される場合； γ_{SN} 相が消失した窒化層でも、鋼表面から拡散してくる新手の窒素が層内に改めて γ_{SN} 相を再生させれば、 γ_{SN} モデルの機構が復活し、ある時間の後、再び窒化層成長促進が認められる筈である。

以上が本実験を行うに当たり予期した指針である。第4章と5章において窒化促進を直接的な面から検証してきたが、本実験はむしろこのモデルを側面から支持する結果を求めるものであるとともに、 γ_{SN} 相が再生を検証し、図2. 37のStage Cにおける復元の信憑性をも問うものである。

6. 2. 実験方法

実験の主旨から、本章の窒化は、再窒化とその結果を問う第1段窒化の2種である。第1段窒化の条件と再窒化後の窒化層成長との関係が主な検討事項である。

6. 2. 1 供試材と試験片

供試材には厚さ3mmの腐食試験用SUS304鋼板（SUS304-78、ステンレス協会頒布品）を用いた。その化学組成は第2章、表2. 1に示した。再窒化用試験片は次の方法で準備した。まず、供試材を10mm×30mmに切出し、これをアセトンにて従来通り脱脂後、エチルアルコール+塩酸混合液にて表面を活性化し、直ちに第一段の窒化処理に供した。

6. 2. 2 窒化処理

第1段窒化処理は、再窒化温度より高い場合と低い場合に分けた。表6. 1はこれらの各窒化条件である。また、これらの系列とは別に、温度 T_c 以下の窒化により γ_{SN} 相のみの窒化層を形成させた後、それをアルゴン中にて873Kに加熱し（以後Ar加熱と呼ぶ） γ_{SN} 相を分解させた試験片を準備し、これらを同時に窒化し、それぞれに形成された再窒化層厚さの比較も行った。窒化処理は、前章以来の方法を踏襲した。処理後、窒化層断面の光学顕微鏡組織観察と窒化層厚さの測定、窒化層表面のX線回折および内部のEPMA分析を行なった。組織観察の腐食液にはマーブル試薬を使用した。

表6. 1 第1段窒化条件と再窒化処理の分類

再窒化法分類		第1段窒化条件		再窒化条件	
		温度 /K	時間/ks	温度 /K	時間/ks
高温再窒化	H 1	703	3. 6	853	3. 6 ~
	H 2	823			32. 4
低温再窒化	L 1	873	3. 6	823	3. 6
	L 2	903			~
	L 3	933			129. 6

6. 3. 実験結果

6. 3. 1 第1段窒化

第1段窒化層厚さ（ δ_F ）と窒化温度（ T ）との関係を図6. 1に示した。例えば、窒化促進がほとんど起こらない703K（ T_c ）、3. 6ks窒化では約3 μ mの γ_{SN} 相

のみの窒化層が形成されるだけである[7,14]。図6. 2 aはその光学顕微鏡組織の一例である。マーブル試薬によっても白色光沢を呈し地金よりも腐食されにくい。この組織を窒素やアルゴンなどの中性雰囲気中にて $T_{\text{MAX-MIN}}$ 付近に加熱すると γ_{SN} 相は分解し、一部の窒素は内部に拡散し、残りは気相中に放出される。この結果、この層は CrN が分散したオーステナイトに変わる [9]。図6. 2 bはその組織写真である。元の γ_{SN} 相は灰黒色に腐食され、その下部に拡散層が現れている。これと同様でかつ明瞭な組織変化を図3. 11にも示した。一方、823-873 K (T_{MAX}) の範囲は窒化促進が十分に認められる温度域であり、903 Kはこの促進の減衰域 ($T_{\text{MAX-MIN}}$)、933 Kは窒化促進終了温度 (T_{MIN}) を10度越えた温度である [7]。873 K、903 Kおよび933 Kの ξ_F はそれぞれ約55 μm 、54 μm および53 μm であり、ほとんど同じ厚さに形成された。それらの組織は後に掲げた図6. 6、7および8の各aに示した。

6. 3. 2 再窒化層の成長と光学顕微鏡組織

6. 3. 2. 1 高温再窒化

第1段窒化と高温再窒化の組合わせによる光学顕微鏡組織を図6. 3 a-cに示した。図6. 3 aおよびbは、それぞれ703 Kおよび823 Kにて3.6 ks 第1段窒化後、853 K、25.2 ks 再窒化した後の組織である。一方図6. 3 cは同図bと同条件で第1段窒化し、それをAr加熱(873 K、3.6 ks)により γ_{SN} 相を分解後、853 K、32.4 ksの再窒化を施した試料の組織である。

図6. 4はこれら再窒化層厚さ (ξ_{Re}) と時間 (t) との関係である。Ar加熱試験片の結果も併せて図中に示した。第1段窒化が703 Kと823 Kの窒化層はそれぞれ約3 μm と40 μm であり、両者大きな差を示しているが再窒化時間とともにその差は縮まり25.2 ks以上ではほぼ同じ厚さに達している。一方、Ar加熱により γ_{SN} 相を分解させた試験片の層成長は前2者に較べて遅いことが認められた。

6. 3. 2. 2 低温再窒化

図6. 5は、各温度：873 K (T_{MAX})、903 K ($T_{\text{MAX-MIN}}$ 間)、933 K (T_{MIN} 以上) で3.6 ks 第1段窒化した各試験片の再窒化層厚さ (ξ_{Re}) と時間の関係である。再窒化は、これらより低温の823 Kで3.6-129.6 ksである。再窒化前の ξ_F は3者ともほとんど同じであるにも拘らず、873 K窒化のものは再窒化後直ちに継続的な著しい窒化層成長が認められ、903 K窒化のものは、32.4 ksまではほんのわずかな成長しか認められず、再窒化後43.2 ks経過して初めて著しい層成長(窒化促進)を呈した。一方、933 K窒化のものは前2者に見られるような著しい成長は認められず、再窒化層厚さの増加軌跡は、903 K第1段窒化のものと一致し、57.6 ks経過まで同傾向の増加を呈し、90.0 ks以降、初めて前2者ほどではないが再窒化層の成長増進傾向を示した。この様に第1段窒化温度差が僅か30度であるにもかかわらず、これらの再窒化層の成長挙動は著しい違いがあることが確かめられた。

図6. 6、図6. 7および図6. 8のa-dに各第1段窒化組織およびそれらの再窒

化組織を列挙した。第1段窒化が873 K (T_{MAX}) 系列のものは57.6 k sまでの再窒化層中に第1段窒化層先端の跡が観察され、再窒化層は表面から第1段窒化層を反映した第1層 (ξ_1) とそれに続く第2層 (ξ_2) とからなっている。この ξ_2 は、903 K ($T_{\text{MAX-MIN}}$ 間) 系列では32.4 k s以上の再窒化層に認められ、促進的な窒化層成長はこの時間を越えると起き、43.2 k s経過で窒化層は著しく厚く成長した。一方、933 K (T_{MIN} 以上) 系列のものは、90.0 k s再窒化によって初めて前2者のような2層構造が認められ、129.6 k sの組織にも見られるが、90.0 k sの ξ_2 は他の層とは異なり強く腐食されている。原因は不明で、腐食時間の関係かと考えられる。

以上の結果をまとめると、再窒化層内の ξ_2 は、第1段窒化が873 K (T_{MAX}) の場合、再窒化後14.4 k sの試験片内に観察され、903 K ($T_{\text{MAX-MIN}}$ 間) の場合は32.4 k s、933 K (T_{MIN} 以上) では90.0 k sで認められた。873 K第1段窒化のものは、再窒化後ただちに窒化層成長促進が認められることから、14.4 k sより短時間の場合でも ξ_2 は認められる可能性が高い。つまり第1段窒化が T_{MAX} と T_{MIN} 間の場合には、再窒化層の急成長とこの ξ_2 の出現とが対応するので、これと窒化層成長促進との関係が推定されるが、 T_{MIN} 以上の場合、図6.8からは著しい窒化促進が認められるとは言い切れない。しかし、SUS304鋼の普通の窒化の際には ξ_2 の様な層は認められないのでこの ξ_2 の出現は再窒化層の特徴と見ることもできる。

6.3.3 EPMA分析

図6.9 a-dは、903 K、3.6 k sの第1段窒化試験片の低温再窒化層の線分析結果である。但し、図6.9 aは第1段窒化のみの結果で、窒素浸入深さは約60 μm である。窒化層は窒素の浸透と共にCrが富化し、NiとFeは逆の傾向を示した。図6.9 bはaを32.4 k s再窒化した結果であり、図6.7 bの試験片と同一のものである。図6.5によれば、この試料の32.4 k s以内再窒化では著しい層の成長は認められない。しかし、窒素の浸透深さは約70 μm に増加し、図6.5と一致している。この試験片の窒素濃度変化を観察すると、表面下の高い窒素濃度層に続き緩やかな勾配を持った約10 μm の新たな層の成長が見られる。これが図6.7 bの組織の ξ_2 と一致する。この緩やかな窒素濃度勾配を持った新しい層の成長は再窒化時間の延長(57.6 k sから129.6 k s)と共に著しく増大しているのが、図6.9 cとdから認められる。この成長層内の各金属元素の濃度分布は、Crは窒素の濃度勾配に沿って増加傾向にあり、NiとFeはその逆を呈したが、この両元素は窒化層表面直下に高濃度で存在する傾向を示した。

さて他方、同じ低温再窒化ではあるが、933 K第1段窒化後再窒化の場合は、図6.10の結果が得られた。この図から90.0 k sおよび129.6 k sの再窒化でそれぞれ約100 μm と120 μm の深さまで窒素が確認されるが、873 Kおよび903 K第1段窒化のものと較べると窒素の浸透速度は格段に遅い。また、90.0 k s再窒化の ξ_2 内の窒素濃度は、内部に向かって緩い勾配をもって減少し、Cr濃度もこれに随伴した傾向にあるが、129.6 k sの ξ_2 内の窒素濃度はほとんど平坦化したばかりではな

く、その内部のCr濃度も低下し平坦化を示した。さらに、図6. 9および図6. 10を通じ共通している点は表面下の高窒素濃度部分は窒素の検出強度は変化するものの、その深さがいずれも60 μm 程度（第1段窒化層の厚さ程度）であり、再窒化時間にはよらない点である。特に図6. 10 a, bにおいて金属元素の分布に注目すると、それらの急峻な濃度変化の場所がそれぞれ一致して表面から約50 μm の深さにある。この深さは第1段窒化層の厚さに一致する。窒素の分布もほぼこの傾向にあるので、これより深い層にある窒素およびその濃度勾配は再窒化による効果として見ることができる。

6. 3. 4 X線回折

図6. 11, 12および13は各温度の第1段窒化表面およびそれらの再窒化表面からのX線回折図形である。図6. 11 aは、703 K、3. 6 ks第1段窒化層が極薄いために地金のオーステナイト（▽印）が検出されている。さらに、これらの回折線から低角度側にシフトして面心構造タイプのブロードな回折ピーク群（◆印）が認めらる。これらが γ_{SN} 相からの回折線であり[14, 15]、この窒化層表面における窒素含有量は約38原子%に達するとの報告もある[16]。図11 bはこの試験片を853 K、25. 2 ks再窒化した場合の回折図形である。 γ_{SN} 相は消失しCrN相（▼印）および $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 相（▽印）が出現している。オーステナイト地金の回折は窒化層厚さの増加のため遮蔽されている。図6. 12 aは、823 K、3. 6 ks第1段窒化の回折図形である。窒化試料の大気中への取出しが若干早かったためかマグネタイトの回折線が混在してはいるが、この温度の窒化表面からはCrN相と $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ like 相が検出され、これを853 K、25. 2 ks再窒化すると、同図bのように回折線のシャープ化と強度の変化は見られるものの検出された相は同じであった。この $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ like 相は第5章で述べたように規則格子としてfcc構造の8面体格子位置の窒素からの回折が認められないので、窒素をランダム固溶した $\gamma' - (\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相と見るほうが妥当である。以下この表示とする。図6. 13 aおよびbは933 K、3. 6 ks第1段窒化試料とそれに853 K、25. 5 ksの再窒化を施したものからの回折図形である。同図aの第1段窒化層からは、CrNおよび $\gamma' - (\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 両相の他に窒化層内に形成されたオーステナイト（図6. 11 aの地金オーステナイトではない）が認められる。つまり、この窒化層はオーステナイト地にこの両相が混在した構造である。これを853 Kにおいて再窒化するとオーステナイトは消失し、CrNおよび $\gamma' - (\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 両相の他に新たにCr₂N相が検出された。このCr₂N相は129. 6 ksの再窒化でも認められ、再窒化時間が長くなるほど回折強度は強くかつシャープ化する傾向にあった。以上のX線回折結果を簡単に整理すると次の通りである。

高温再窒化の例として、第1段窒化が703 K（ T_c ）では、 γ_{SN} 窒化層のみが形成し、853 Kの再窒化で窒化層表面はCrNと $\gamma' - (\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 両相から成る構造に変化した。また、823 K第1段窒化では、窒化層はCrNと $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ の両相より成り、これを853 Kで再窒化してもこの構造に変化はなかった。

一方低温再窒化の例として、第1段窒化を933 Kとすると窒化層はオーステナイト、

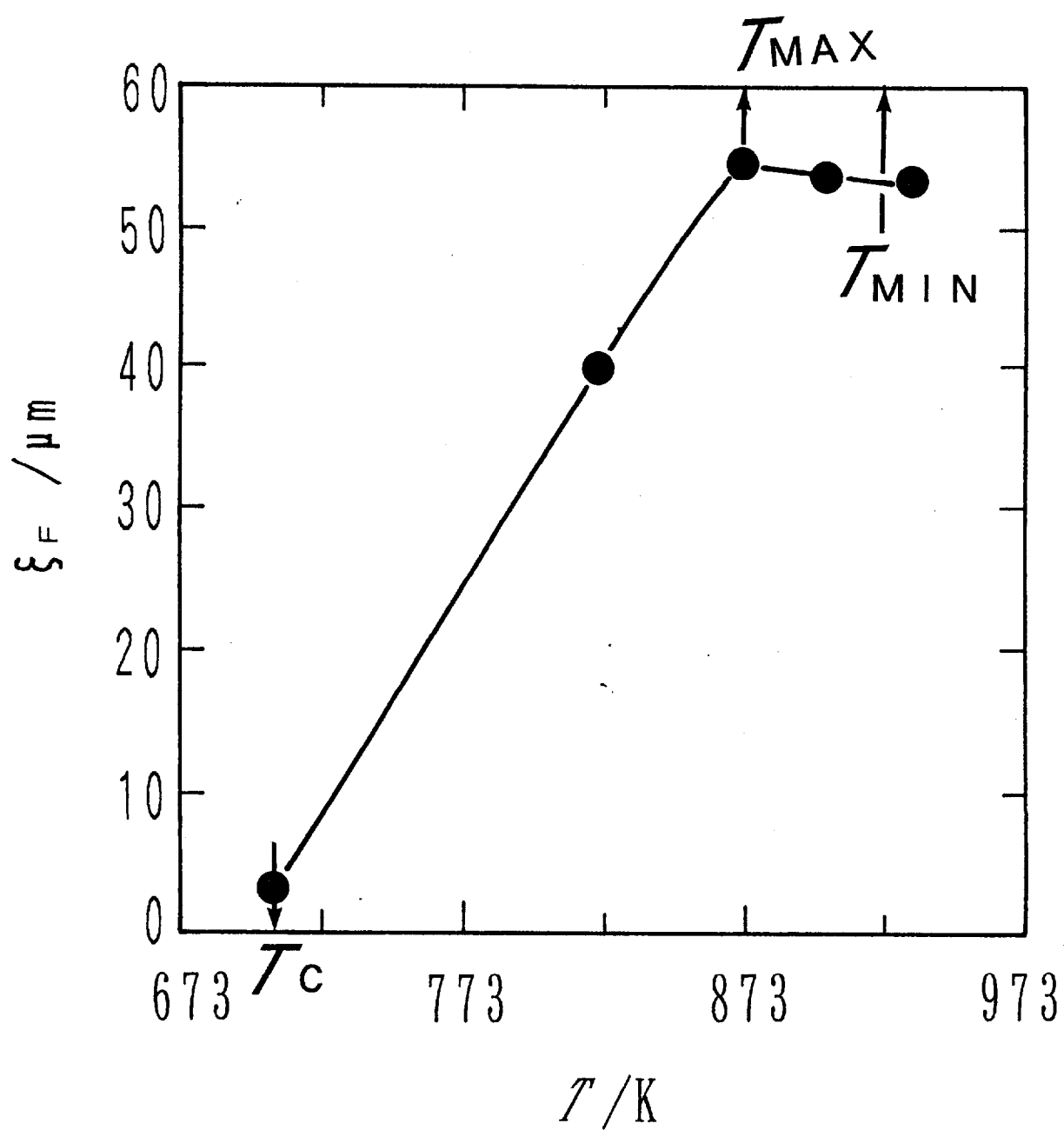


図6. 1 第1段酸化層厚さ (ξ_F) と酸化温度の関係

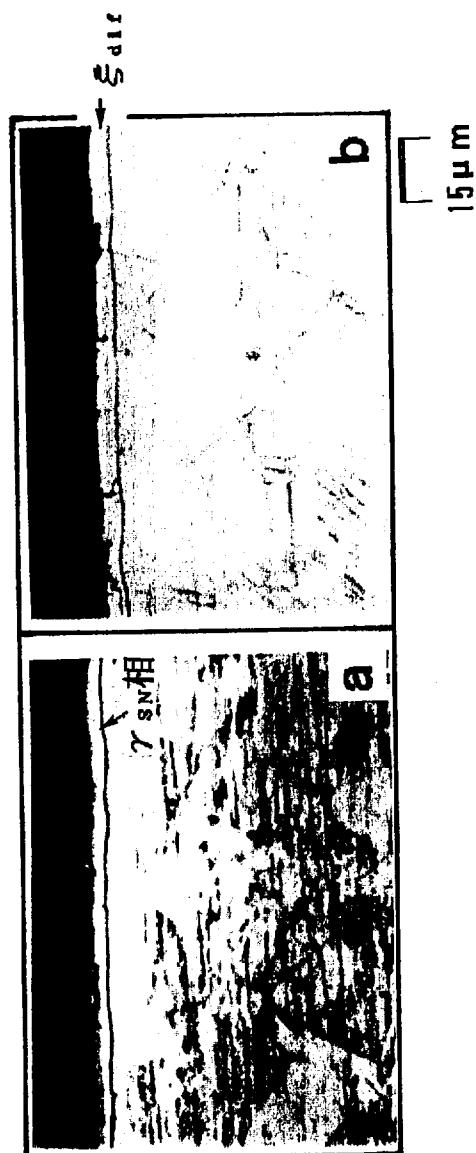
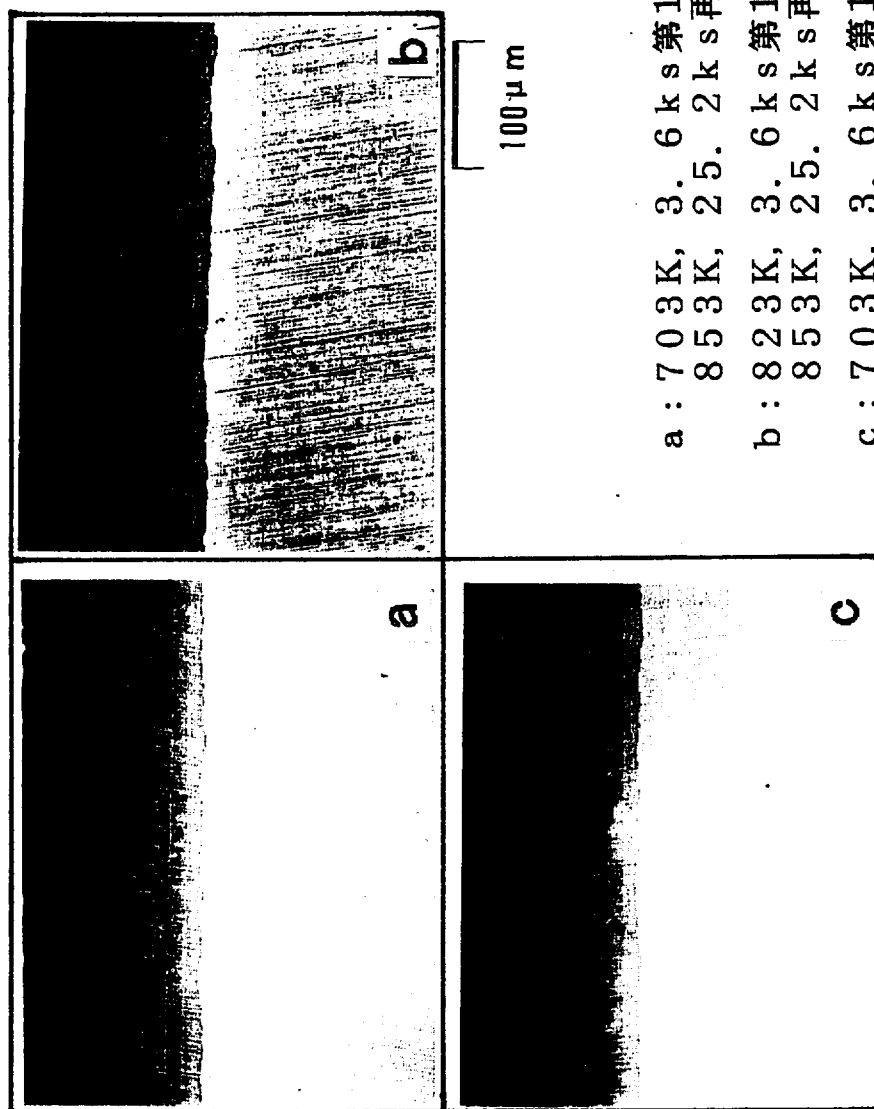


図6. 2 SUS304鋼の第1段階変化層およびアルゴン加熱後の光学顕微鏡組織
 a : 703 K, 3. 6 k s 第1段階変化
 b : a をアルゴン中にて873 K, 3. 6 k s 加熱



- a: 703K, 3.6ks 第1段窒化後、
853K, 25.2ks 再窒化
- b: 823K, 3.6ks 第1段窒化後、
853K, 25.2ks 再窒化
- c: 703K, 3.6ks 第1段窒化+
873K, 3.6ks アルゴン中加熱後
853K, 32.4ks 再窒化

図6. 3 高温再窒化層の光学顕微鏡組織写真

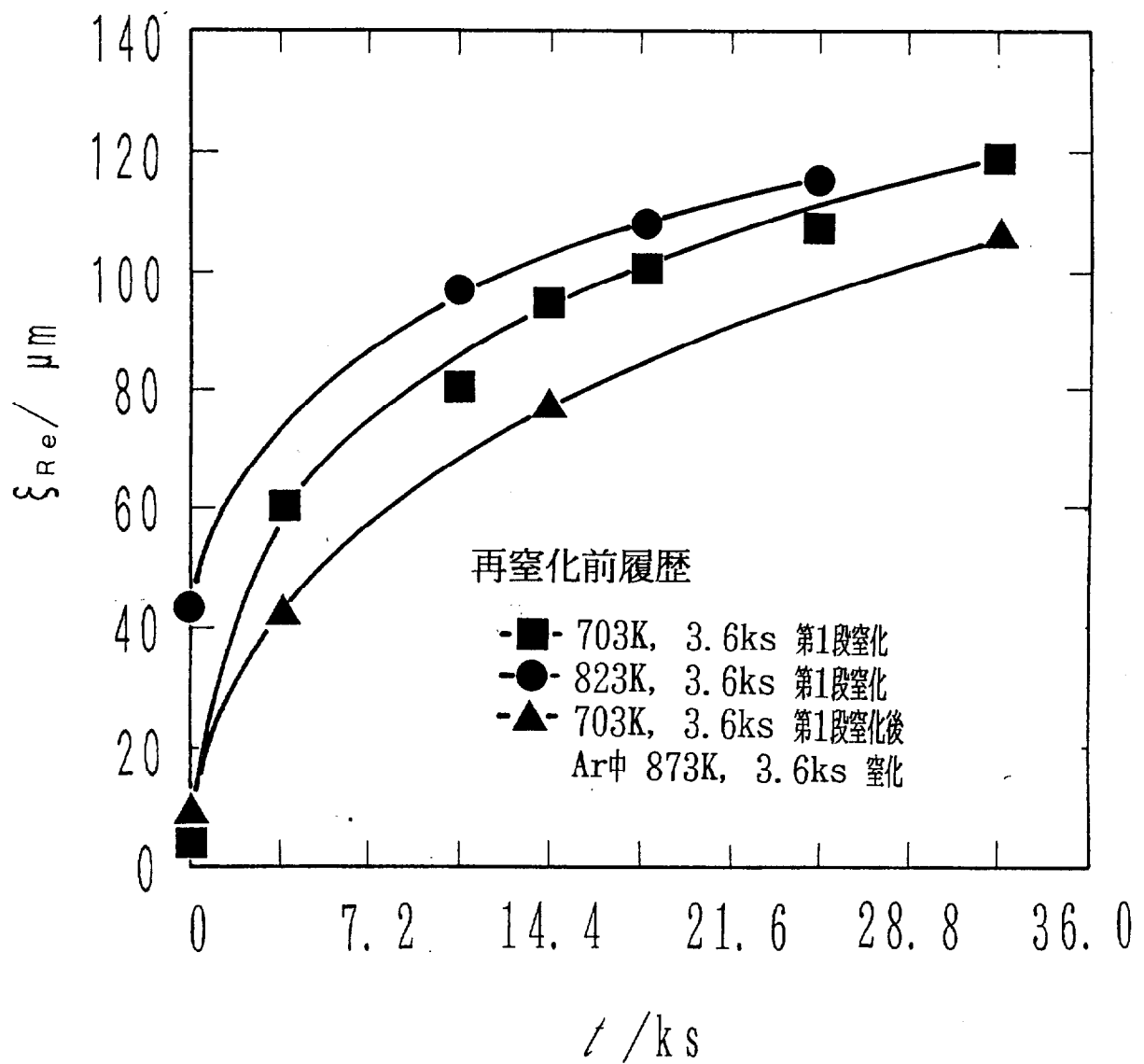


図6. 4 再窒化層の厚さ (ξ_{Re}) と再窒化時間との関係
高温再窒化温度；853K.

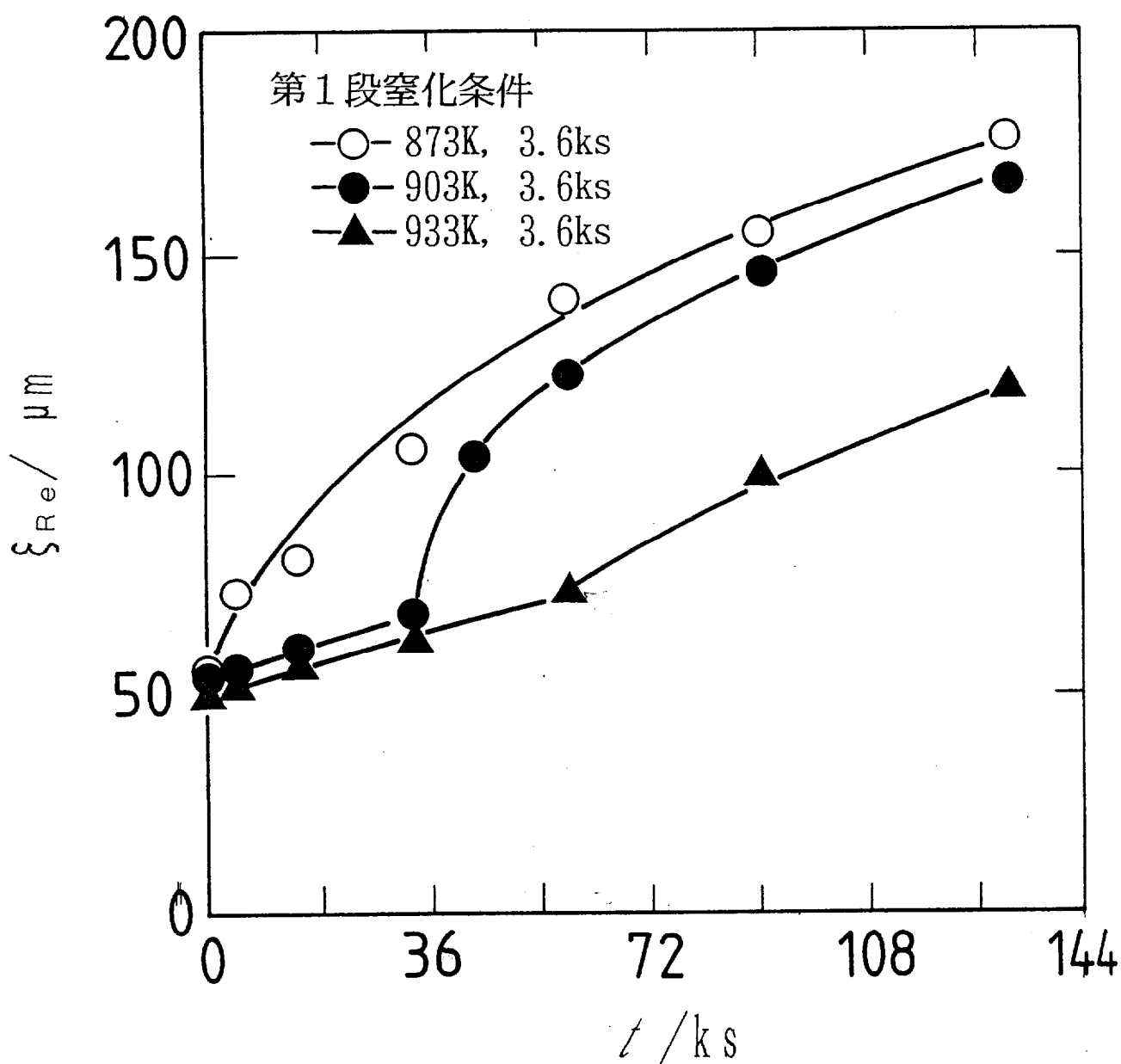


図6. 5 再窒化層厚さ (ξ_{Re}) の再窒化時間依存性
再窒化温度: 823K

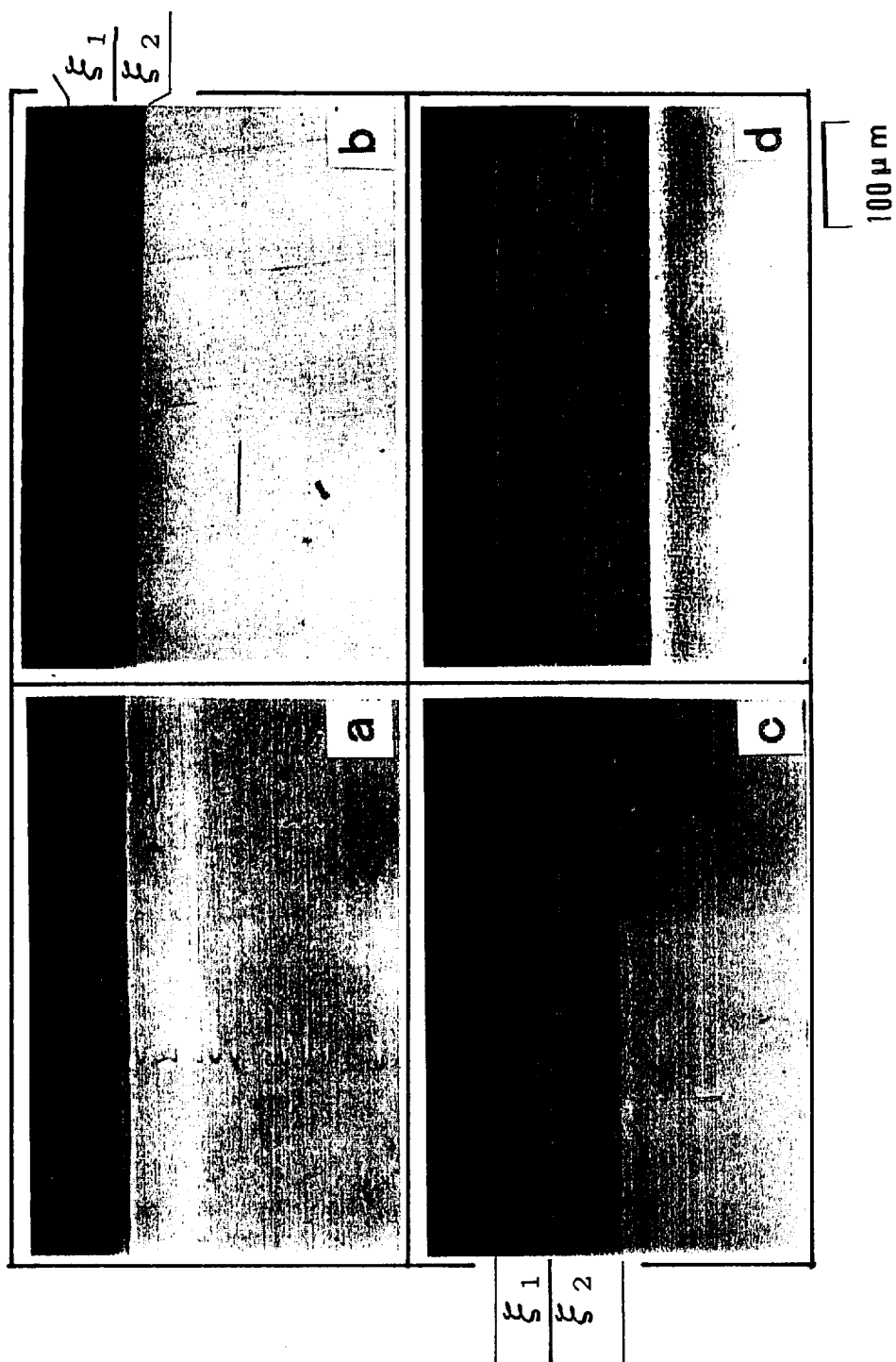


図6. 6 低温 (823 K) 再窒化層の光学顕微鏡組織写真

a : 第1段窒化 (873 K, 3.6 ks) のみ、 b : 14.4 k s 再窒化

c : 57.6 k s 再窒化、 d : 129.6 k s 再窒化

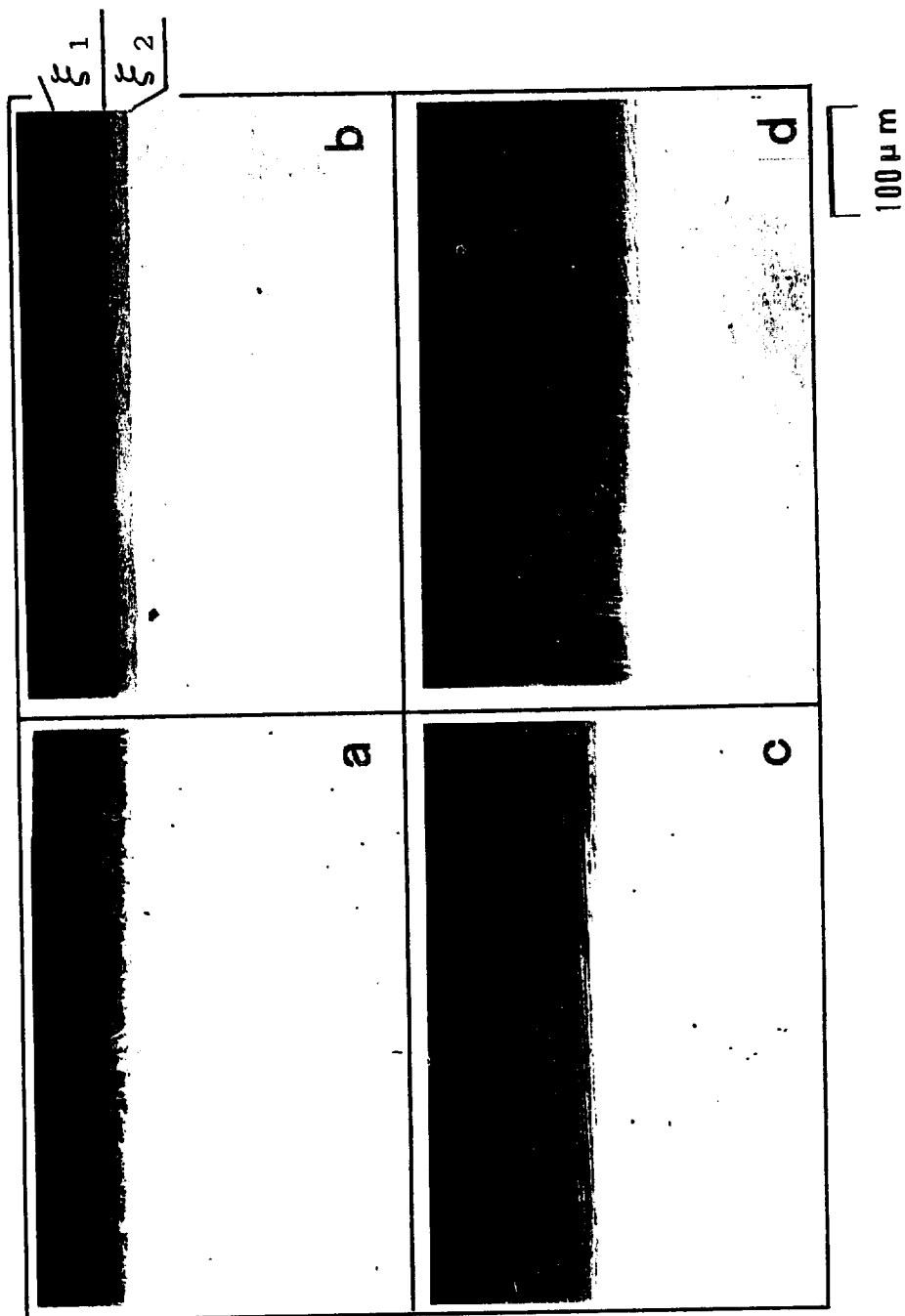


図6. 7 低温 (823 K) 再密封層の光学顕微鏡組織写真

a : 第1段密封 (903 K, 3.6 ks) のみ、b : 32.4 ks 再密封

c : 57.6 ks 再密封、d : 129.6 ks 再密封

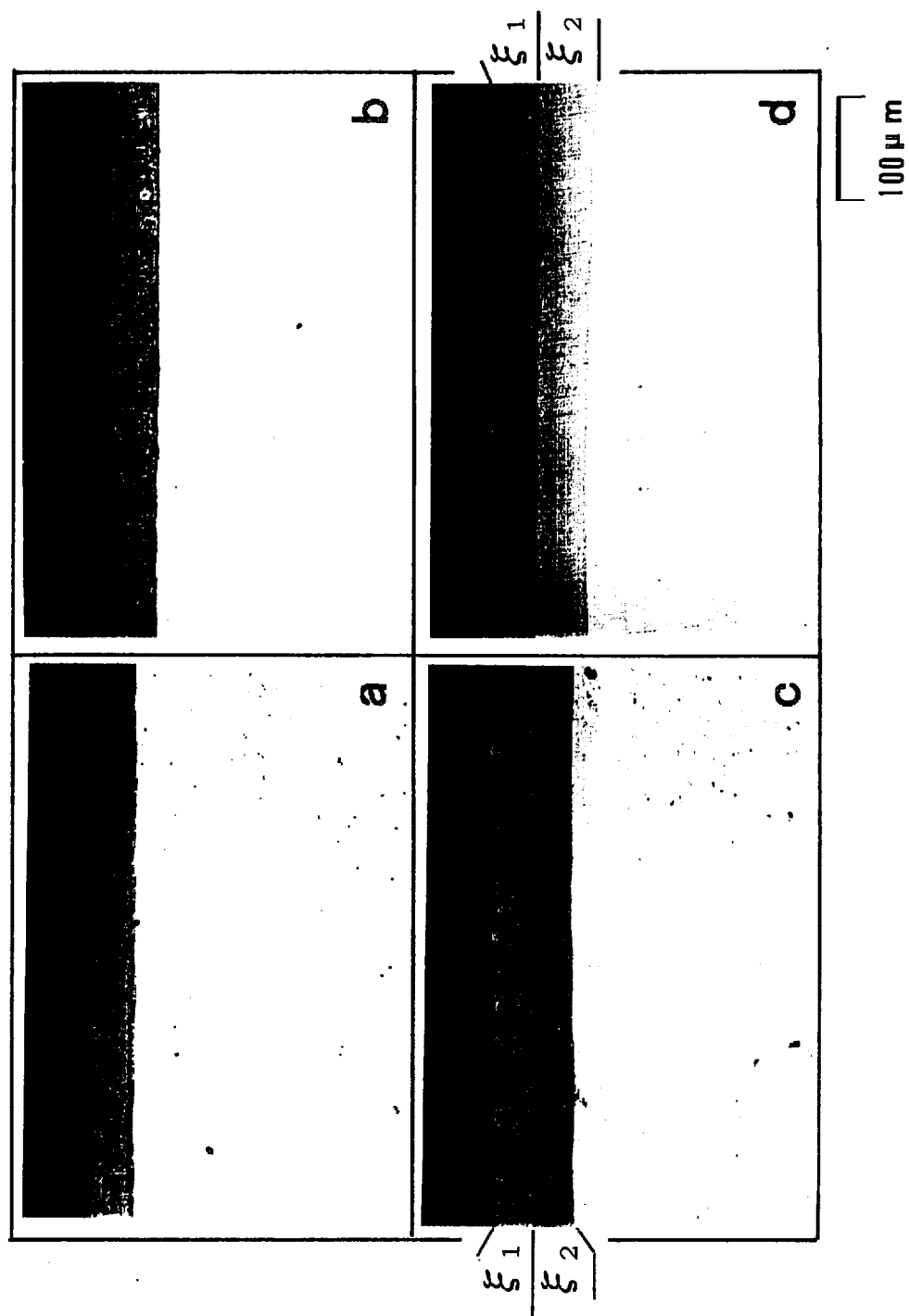


図6. 8 低温 (823 K) 再窒化層の光学顕微鏡組織写真

a : 第1段窒化 (933 K, 3.6 ks) のみ、b : 57.6 k s 再窒化

c : 90.0 k s 再窒化、d : 129.6 k s 再窒化

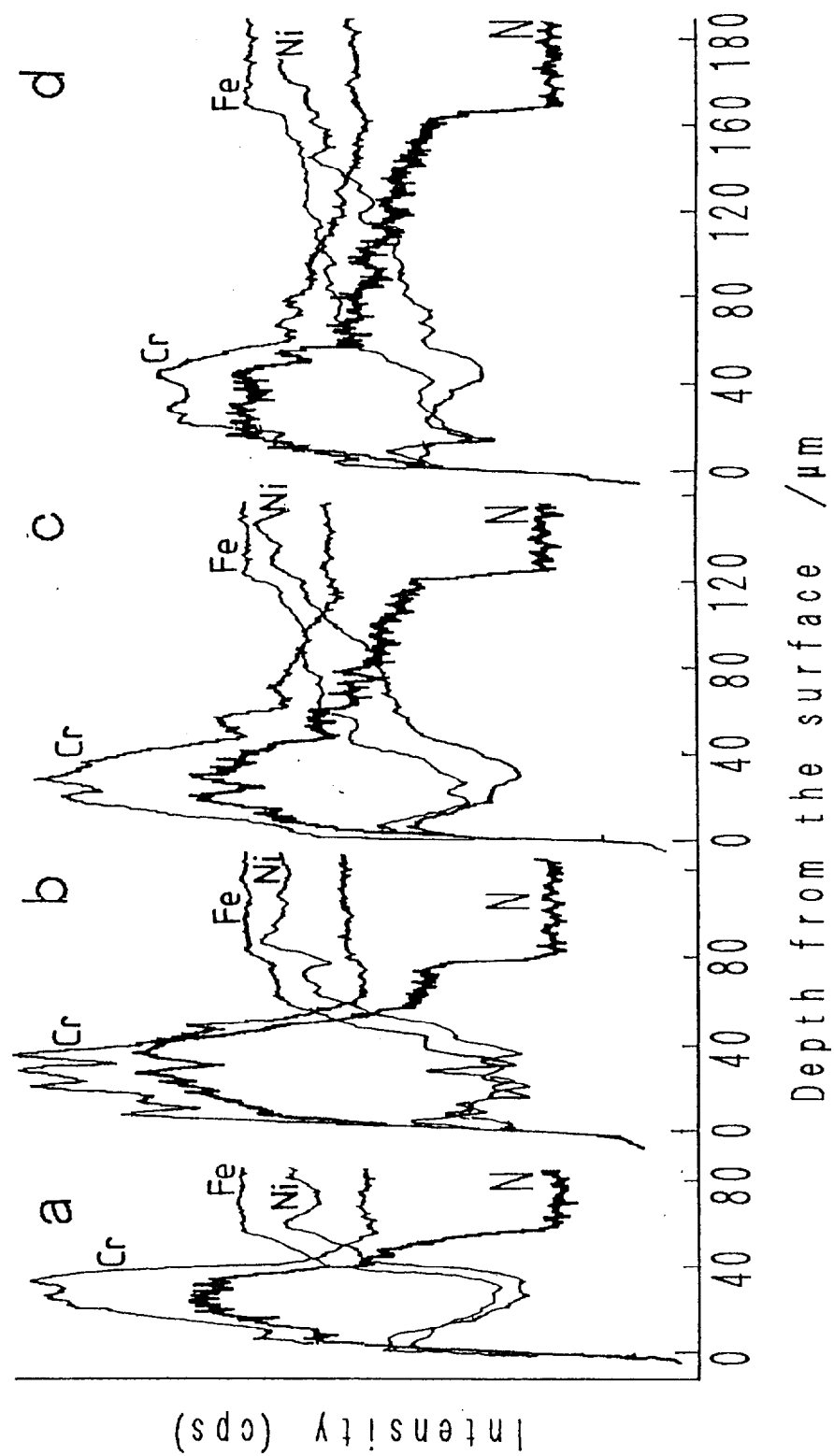


図6.9 低温 (823 K) 再窒化層のEPMA線分析

a : 第1段窒化 (903 K, 3.6 ks) のまま、b : 32.4 ks 再窒化

c : 57.6 ks 再窒化、d : 129.6 ks 再窒化 .

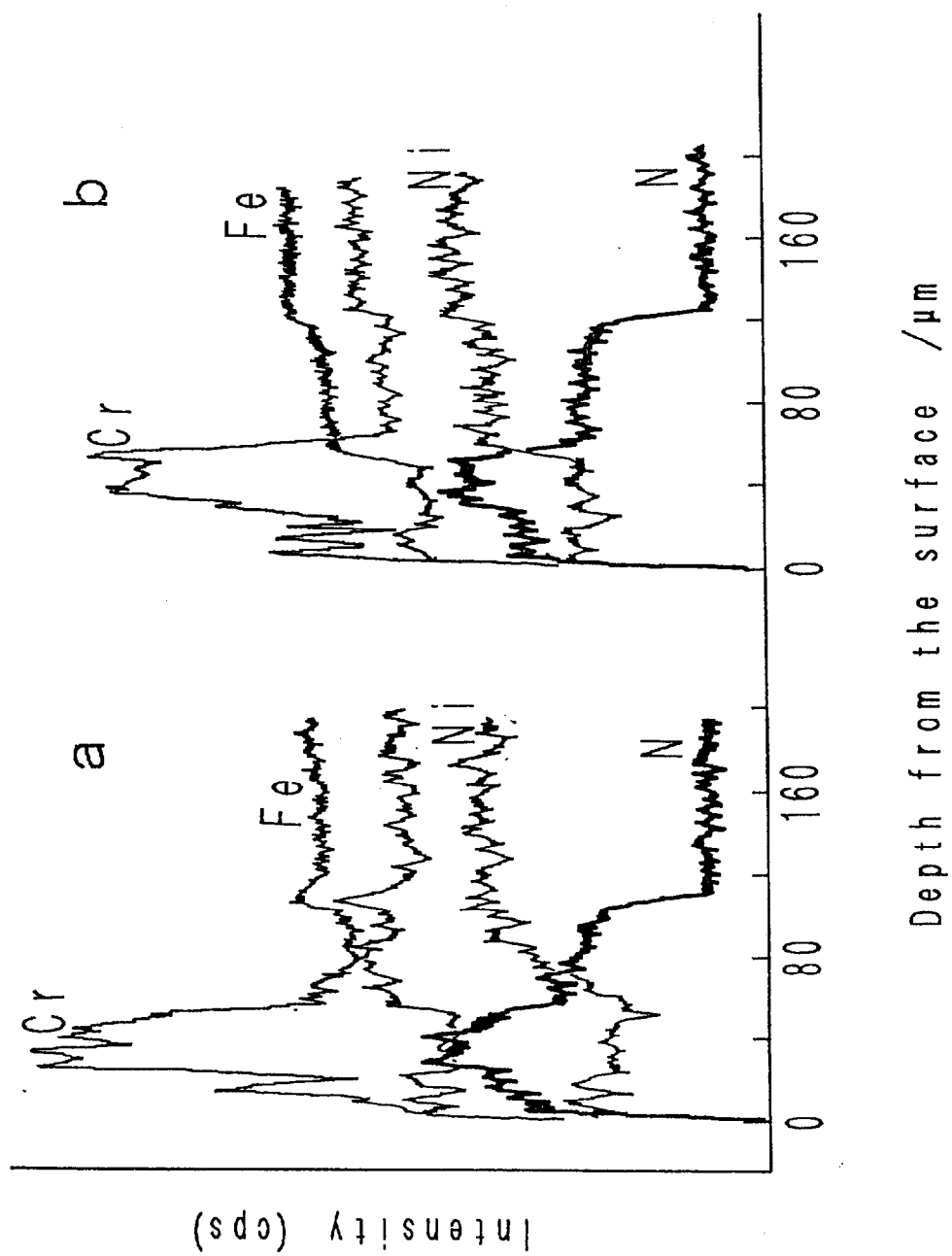


図6. 10 低温再窒化層のEPMA線分析 (第1段窒化: 933 K, 3.6 ks)
 a : 823 K、90.0 ks 再窒化、b : 同、129.6 ks.

CrNおよび $\gamma'-(Fe, M)_4N$ の各相より成る構造となり、これを823Kで再窒化するとオーステナイトは消失し、CrN、 $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 両相と新たにCr₂N相が検出された。このCr₂N相は、再窒化間が長くなるほどその回折線は強く、かつ幅は狭くなる傾向を示した。

さて、以上の諸実験結果をまとめると、第1段窒化が873K (T_{MAX}) 以下で窒化層内に γ_{SN} 相が残存している場合、SUS304鋼は例外なく再窒化直後直ちに窒化促進が継続した。また903K ($T_{MAX-MIN}$ 間) および933K (T_{MIN} 以上) において第1段窒化を施した場合、前者はある時間潜伏後極めて著しい層成長が促進され γ_{SN} 相の再生が示唆された。また、 γ_{SN} 相残存の可能性のない後者はずっと遅れて緩やかな成長が発現したが、窒化促進は認められなかった。表6. 2はこれらの結果の一覧表である。

表6. 2 SUS304鋼の再窒化前の履歴（第1段窒化）と再窒化層の成長との関係

再窒化前の履歴および第1段窒化層の構造相					第1段窒化層厚さ (μm)	再窒化温度 (K)	再窒化層の挙動 (窒化促進)
履 歴 (第1段窒化)	X線回折による同定相						
	γ_{SN}	γ	γ'	CrN			
703K, 3.6ks窒化	○	×	×	×	約3	853	直ちに起きる
703K, 3.6ks 窒化後 873K, 3.6ks Ar中加熱	×	×	○	○	約8		遅滞して起き成長は遅れる
823K, 3.6ks窒化	§	×	○	○	約40		直ちに起きる
873K, 3.6ks窒化	§	×	○	○	約55		直ちに起きる
903K, 3.6ks窒化	—	—	—	—	約54	823	著しく起きる
933K, 3.6ks窒化	×	○	×	○	約53		約57.6ks以上潜伏僅かに認められる

§ : X線回折では未確認、— : 詳しいデータなし。

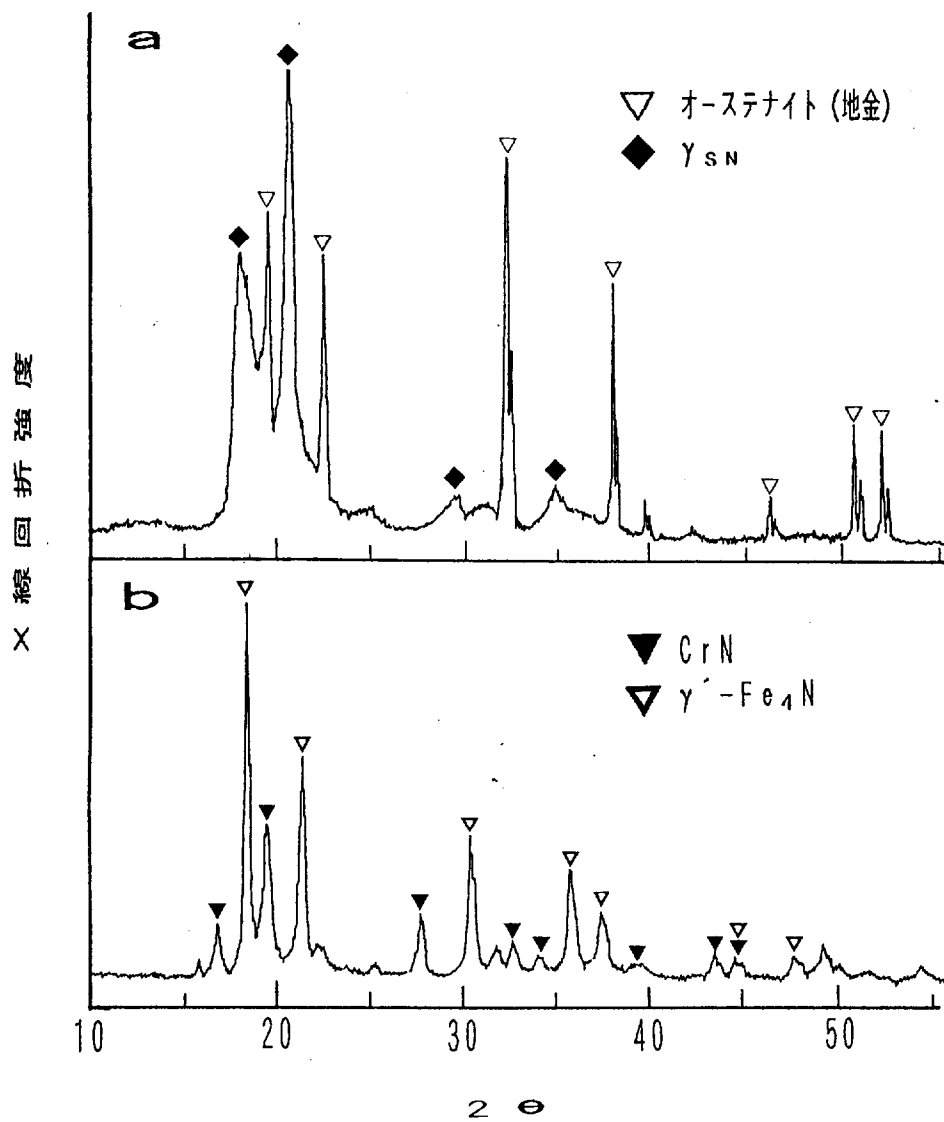


図6. 11 SUS 304 鋼の第1段階窒化層および高温再窒化層表面のX線回折図形
 a : 第1段階窒化条件 ; 703 K, 3.6 k s
 b : 再窒化条件 ; 853 K, 25.2 k s.
 (対陰極 : Mo, 管電圧および電流 : 70 k V, 50 m A) .

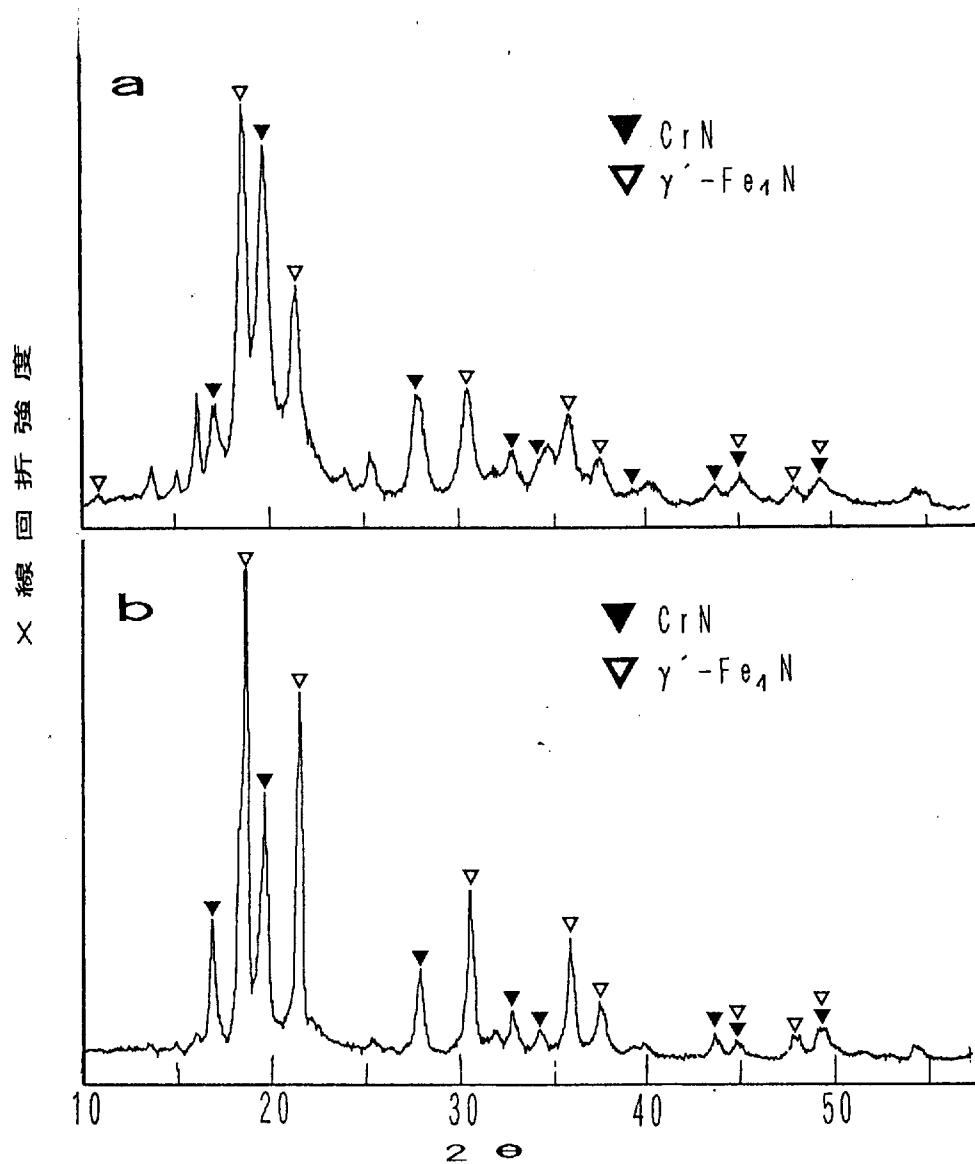


図6. 12 SUS 304鋼の第1段階窒化層および高温再窒化層表面のX線回折図形
 a : 第1段階窒化条件 ; 823 K, 3.6 k s
 b : 再窒化条件 ; 853 K, 25.2 k s.
 (対陰極 : Mo, 管電圧および電流 : 70 k V, 50 m A) .

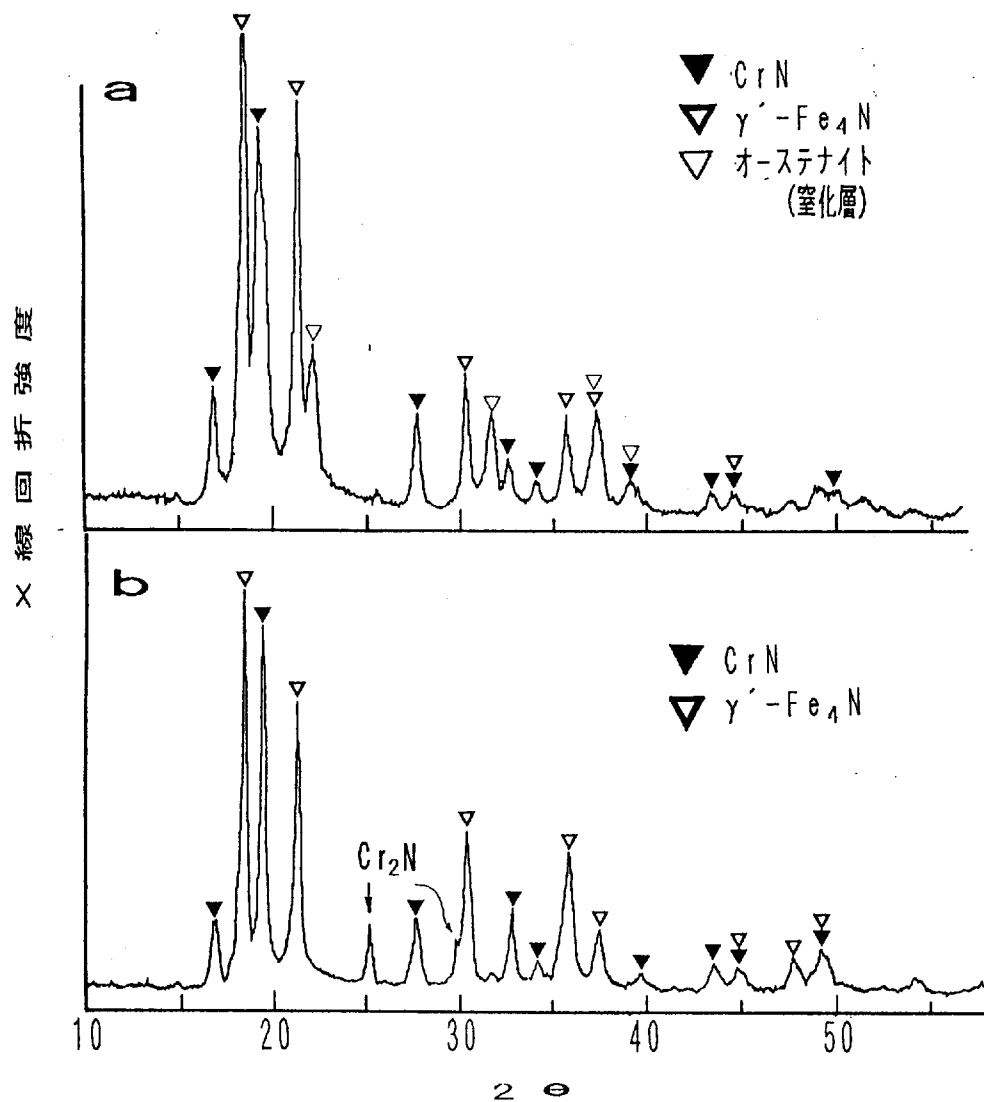


図6. 13 SUS 304 鋼の第1段階窒化層および低温再窒化層表面のX線回折図形
 a : 第1段階窒化条件 ; 933 K, 3.6 k s
 b : 再窒化条件 ; 823 K, 25.2 k s.
 (対陰極 : Mo, 管電圧および電流 : 70 k V, 50 m A) .

6. 4. 考察

6. 4. 1 高温再窒化およびA r加熱後の再窒化

図6. 3に示したように、703 K、3. 6 k s 第1段窒化の試験片の窒化層はわずか3 μ m程度であるにも拘らず、再窒化前約40 μ mの厚さを持つ823 K第1段窒化試験片とはほとんど変わらない再窒化層厚さに成長した。つまり、この場合、再窒化層の成長には、初めの窒化層厚さは強く影響しないといえる。オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層が促進的に成長する温度域は、 T_c と T_{MAX} (約873 K) との間である[7,11]。

823 Kはこの温度域内にあり、第1段窒化層厚さの約40 μ mは窒化促進効果のもとで形成されたものである。しかしこの層全体が準安定 γ_{SN} 相のみによって成立っているとは限らない。むしろ、第2章の詳しい観察および図6. 9に見る表面直下の高窒素濃度層の存在から、この相が第1段窒化層内の表面近くに残されて存在すると考えた方が自然であり、それを支持する顕微鏡組織の報告もある[7]。つまり、823 Kの第1段窒化ではこの相が窒化層内に残っており、再窒化の際にも γ_{SN} モデルの窒化層成長促進機能がそのまま働いたと考えられる。一方、703 Kにおいて3. 6 k s 第1段窒化したものは、形成された約3 μ mの γ_{SN} 相は上述のように促進的窒化に寄与するので、これが再窒化されればそれが継続するのは当然である。いずれにしても、 $T_c - T_{MAX}$ 間において窒化を中断し、それを再びその温度域において再窒化すれば窒化促進モードは維持され、著しい窒化層成長が継続して観察されるものと認められる。

さて、A r加熱試験片を、同様に再窒化すると、窒化層の成長は遅れる(図6. 3)。この試験片の光学顕微鏡観察では、外見上、その加熱後の窒化層の厚さは第1段窒化のままより若干厚く観察される(図6. 2)。しかしながら、A r加熱後の層はすでに γ_{SN} 相ではない。この場合、新たな促進的窒化作用が復活するのは、この層内および下部の地金に新たな窒素が供給かつ拡散到達しそこに準安定 γ_{SN} 相が生成した後初めて認められる筈である。図6. 3に認められたこの試験片の再窒化層成長の遅れは、まさにこの時間的遅滞に原因すると考えられる。それはこの試験片の再窒化後の層成長の時間依存性、例えば $\xi_{Re}^2 - t$ の関係は直線をなすので、放物線法則が成立つと仮定して窒素の拡散定数を概算すると、 $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度となり、促進的窒化の影響下において層が成長したことが認められるからである。これを一度窒化されたSUS304鋼の窒化特性という見地から見れば、例えば、823 Kにおいて非常に厚い窒化層、例えば100 μ mを形成させた後、これを不活性ガス中において923 K以上に加熱し、窒化層をオーステナイト化し窒化促進要素を除いてしまえば、通常の窒化温度、例えば823 Kで再び窒化しても、窒素がこの層内を拡散し未窒化の地金に到達するまでには極めて長時間(粗く見積もっても5 Ms以上)を要し、短時間の範囲内では外見上、あたかも図6. 5の933 Kのグラフの軌跡のように再窒化による層成長は長時間観察されないであろう。これが、再窒化層の耐窒化性の本性であり、 γ_{SN} モデルを基にして理解される内容である。

6. 4. 2 低温再窒化

図6. 5に示した873 K第1段窒化試験片の再窒化挙動は、823 K第1段窒化、

853 K再窒化の場合（高温再窒化）と再窒化後直ちに継続した層成長が観察される点で本質的に変わらない。再窒化温度が異なるだけで高温再窒化の方が層成長が若干速いに過ぎない。一方、903 K第1段窒化のものは再窒化開始から43.2 k s 潜伏後に著しく層が再成長し、他方933 Kのものは約90.0 k s 潜伏後によりやく緩やかな再成長がそれぞれ発現した。これらの第1段窒化層厚さはほとんど同じ（極僅かではあるが $\delta_{873K} > \delta_{903K} > \delta_{933K}$ ）であるにも拘らず、再窒化層の成長挙動は著しく異なる。オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長速度は約873 Kにおいて極大（ T_{MAX} ）を呈し、約923 Kにおいて極小（ T_{MIN} ）を示す [7]。903 Kはその中間温度である。この温度域内での窒化層構造について詳しい報告例は見当たらないが、上の事実は、 $T_{MAX-MIN}$ 間で形成される窒化層の相構成には違いがあることを示唆している。この $T_{MAX-MIN}$ 間の SUS 304 鋼の窒化挙動は、この鋼が Fe-Cr-Ni 3 元系ではあるが、Fe-N 系合金状態図におけるプロウナイト共析温度（863 K）と ϵ 共析温度（923 K）が関係していると考えられる（窒化層内の Cr は窒化物となり合金成分としては除外し得る）。つまり、863-923 K 間では窒化層先端部分に窒素を固溶したオーステナイト相の形成が、また923 K 以上では窒化層表面下にこのオーステナイト相の出現の可能性が考えられる。既報の X 線回折結果でも、923 K までの窒化表面からはオーステナイト相は検出されず、973 K 窒化において検出されている。また、 $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 相は923 K までは検出され、973 K では検出されなかった [7]。本実験では、923 K と973 K の中間温度である933 K 第1段窒化層表面からはこの両相と CrN 相とが明らかに認められている（図6. 13 a）。しかし、これらの結果だけからでは、903 K（ $T_{MAX-MIN}$ 間）の窒化層構造に関する知見は十分には得られない。ただ、933 K、3.6 k s の第1段窒化試験片においては90.0 k s 以上潜伏の後、再窒化層の弱い成長増進が観察され、903 K、同時間窒化のものは43.2 k s 後に著しく再窒化層が成長した事実から、後者の窒化層内には窒化促進を担う因子が確実に再生したと考えられる。例えば $T_{MAX-MIN}$ 間の窒化層が第2章の図2. 24 g、h に示したように窒化層表面構造が CrN、 $\gamma'-(Fe, M)_4N$ および微量の γ_{SNmeta} で構成され、その相対的量関係が $T_{MAX-MIN}$ 間で異なるとすれば、これらが窒化促進因子の再生時間に影響すると推定される。

図6. 5の傾向から見れば T_{MAX} に近いほどこの潜伏時間は短縮されるはずである。

さて、図6. 9の再窒化層内の窒素濃度分布を見ると、窒化層組織は異なるものの第2章の図2. 14 および第5章の図5. 8 d、e の $N/K\alpha$ の線分析プロフィールと同一パターンであることが判る。特に図6. 5を合わせて考慮すれば、再窒化における窒化促進因子が第1段窒化層の中で再生して機能していることがはっきりと判る。この機能は903 K 第1段窒化の場合、約43.2 k s 経過後再生しているが、もし、窒化層内のすべての Cr が窒化物と化し、そこが Fe-Ni-N 系オーステナイト（SUS 304 鋼の場合、大体10質量% Ni）に変化した場合、823 K におけるその合金中の窒素拡散係数は、 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の間であるので [13]、オーステナイト化した約53 μm の窒化層を窒素が拡散するためには、少なくとも140 k s 以上は掛るからである。一方、933 K 第1段窒化の試験片は129.6 k s の再窒化により、図6. 8 d のような2層

構造の窒化層が約 $120\ \mu\text{m}$ の厚さに成長した。この場合、成長が緩やかであることから、窒化促進因子が消滅した第1段窒化層、 ξ_1 内 (CrN が分散した Fe-Ni-N 系オーステナイト層) を新味の窒素が単に拡散した結果と考えられる。現に各プロットの $\xi_{\text{Re}}^2 - t$ の関係は直線を成し、層成長速度定数から概算した窒素の拡散定数は約 $5.5 \times 10^{-10}\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を得る。この ξ_1 が時間と共に僅かに増加しているのは、その中の窒素の濃度勾配の均一化によるものである。また、 $129.6\ \text{ks}$ 再窒化の ξ_2 中の窒素濃度の平坦化は、 Fe-Ni 系オーステナイトが極く僅かな窒素しか固溶しないことと、表面から拡散してきた N のほとんどが窒化層先端で Cr 窒化物として固定されてしまうことによる結果であろう。因みに Fe-18Ni-8Cr-N 系オーステナイト鋼中で Cr_2N と平衡する窒素は、 $823\ \text{K}$ において約 0.012 質量% と見積もられる [17]。また、図 6. 10 b の窒素濃度分布の特徴的な点は、表面部近くの濃度低下である。表面が NH_3 の著しく高い窒化ポテンシャルに曝れているにも拘らず、このような表面窒素濃度低下は、図 6. 13 a および b の再窒化前後の X 線回折結果から、そこに Cr_2N が形成されたとすれば説明がつく。すなわち、再窒化中に表面部の CrN が $1/2\text{Cr}_2\text{N}$ に変化すれば、その部分で検出される $\text{N K}\alpha$ X 線強度は半分になる。結果的に、 T_{MIN} 以上の窒化層には γ_{SN} 相は形成されず、窒化促進温度域の再窒化でも、他の場合と異なり γ_{SN} 相は再生されないことが分かった。これが SUS 304 鋼の再窒化における耐窒化性の原因である。

以上のような SUS 304 鋼の再窒化において、窒化促進作用がある時間潜伏後に再開した事実は、この鋼 (広くオーステナイト系ステンレス鋼種) における γ_{SN} モデルの妥当性を側面から支持する現象と見ることができる。903 K 再窒化の著しい層成長は γ_{SN} 相の再生を示唆し、この窒化促進発現に至るまでの緩やかな層再成長は、その内部の窒素濃度勾配 (窒素の化学ポテンシャル勾配) の緩和のためである。一方 933 K 再窒化の緩慢な層成長挙動は $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相消滅あるいは窒化層のオーステナイト化のどちらかあるいは両方が原因である。

SUS 304 鋼の再窒化挙動を第1段窒化条件をもとに検討してきた結果、本実験範囲内において得られた結論を以下にまとめる。

6. 5 まとめ

- (1) γ_{SN} 相が残存する $873\ \text{K}$ (T_{MAX}) 以下で第1段窒化した鋼は、 $823\ \text{K}$ および $853\ \text{K}$ の再窒化により例外なく継続的な窒化促進を呈した。
- (2) $903\ \text{K}$ ($T_{\text{MAX-MIN}}$) で第1段窒化した鋼の場合は、 $823\ \text{K}$ の再窒化により $43.2\ \text{ks}$ 潜伏後、急に窒化促進を呈した。この促進作用は窒化層内に γ_{SN} 相が再生したと推定される。
- (3) $933\ \text{K}$ (T_{MIN} 以上) で第1段窒化した鋼は、 $90.0\ \text{ks}$ 潜伏後に比較的ゆるやかな窒化層の再成長が観察されたが、窒化促進は起きなかった。これは窒化層がオーステナイト化した上、 γ_{SN} 相が再生されず、単に表面から窒素が窒化層内を拡散する丈の機構による者である。これが再窒化オーステナイト鋼の耐窒化性の原因である。

(4) 再窒化中における窒化層の緩慢な成長は、この層中の窒素濃度勾配に基づく窒素拡散による濃度の平均化が原因と考えられる。これは T_{MAX} (約 873 K) を越える温度で形成された第1段窒化層中にオーステナイト相が形成されたことに原因する。

以上の総合から、本章緒言において指摘したオーステナイト系ステンレス鋼の再窒化時の耐窒化性の本質は、第1段の窒化過程において働いていた窒化促進因子の γ_{SN} 相が消滅したか、あるいは非常な長時間後にやっと再生される外見上の現象と結論できる。これは合金成分としての Cr が窒化層内において窒化物として固定され、窒化層自体が Fe-Ni-N 系オーステナイトに変化したことによる窒化挙動である。この見地から、窒化されたオーステナイトステンレス鋼を窒化雰囲気内において長寿命で利用する指針が示唆される。つまり、923 K 以上で窒化し直すか、Ar あるいは窒素などの中性ガス雰囲気中において再加熱し γ_{SN} 相を分解しておけば良い。これらの手段を取らずにこの相が窒化層中に残された場合、再窒化過程にこれが再び働き、窒化促進の継続、遅滞および潜伏などの諸現象が発現する。これらは、準安定 γ_{SN} 相の分解生成サイクルによる γ_{SN} モデルを別の見地から支持する現象である。

さて、第3章以降本章まで、第2章において提起した窒化促進をもたらす γ_{SN} モデルに対して、1) γ_{SN} 相の熱分解と窒素ガス発生の関係、2) Fe-18Cr-9Ni めっきアンバーの窒化挙動、3) Fe-Cr-Ni 系オーステナイト合金の Cr 濃度と窒化促進現象の関係、そして最後に、4) 窒化層の再窒化挙動について検証と検討を積み重ねてきた。それらの結果は、 T_c 以上において窒化層表面直下あるいは内部に準安定 γ_{SN} 相が形成されることがまず確かめられ、かつこの相がほぼ T_c 以上において多量の窒素ガス発生を伴い分解(変態と析出)することが確かめられた。この見地から、 NH_3 の著しく高い窒素ポテンシャル、それに基づく窒素の固溶速度とその量が、 $\underline{\text{N}}^*$ を生成して分解した直後の γ_{SN} 相を直ちに再生できるか否かは直接に検証できない。しかし、窒化促進が継続して止まないことおよび再窒化におけるこの現象の再開を考えると、この γ_{SN} 相の再生がなされていると考えざるを得ない。これを仮定すると第4章の Fe-18Cr-9Ni めっきアンバー内の迅速な窒素拡散、第5章の Cr 濃度の効果、さらに本章の再窒化による促進的な窒化層の再成長を全体的かつ系統的現象関連づけることができ、 γ_{SN} モデルの妥当性を強く支持する現象である。

文 献

- [1] Lebrun, J-P. Michel, H. and Gantois, M.: Mém.Sci., Rev.Metall., 69, (1972). 727.
- [2] Lerner, R.M.: J.Iron Steel Inst., August (1972). 631.
- [3] 清岡鐘一、本間利彦: 熱処理 14, (1974). 33.
- [4] Edenhofer, B.: Härterei-Tech.Mitt., 30, (1976). 204.
- [5] 河上 護、林 直行、源馬国恭、小林伸一: 第77回日本金属学会講演概要集 258頁

北海道大学、札幌 (1975).

- [6] Billon, B and Hendry, A. : Surface Eng., 1, (1985) 114.
- [7] 源馬国恭 河上 護 : 日本金属学会誌 52 (1988), 701.
- [8] 本間利彦 (川崎窒化工業株式会社 川崎市川崎区小島町2-10) 私信
- [9] Gemma, K. and Kawakami, M. : High Temp. Mat. Proc., 8, (1989). 206.
- [10] Gemma, K. Kawakami, M. Ueda, H and Mihara, C. : J. Mat. Sci., 27, (1992). 3461.
- [11] Gemma, K. Tahara, K. and Kawakami, M. : J. Mat. Sci., 31, (1996). 2885.
- [12] 菊池実、田中良平 : 鉄と鋼、69, 討22, A85, (1992).
- [13] 今井勇之進 : 鋼の物性と窒素、69頁、アグネ技術センタ、東京、(1994).
- [14] 市井一男、藤村侯夫、高瀬孝夫 : 熱処理, (1984) 191.
- [15] 安丸尚樹、蒲地一嘉 : 日本金属学会誌, 50, (1986) 362.
- [16] Hannula, S-P. Nenonen, P and Molarius, J. : High Nitrogen Steels, Proc. Inter. Conf., by The Inst. Metals and the Soc. Franç. Métall., Lille France, May 18-20, 1988, Edited by Foct, J. and Hendy, A. (1989). 266.

第7章 窒化反応の臨界減速

7. 1 緒 言

第1章以来、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長挙動をCr窒化物の生成自由エネルギーの T_c に注目し検討してきた結果、温度730 K (T_R) 前後において成長機構が劇的に変化する現象を初めて見だし、かつこの T_R 以下における窒化層成長の温度依存性が温度上昇と共に低下する現象（成長速度定数のArrhenius・plotの上凸湾曲）も見出だした[1]。この結果を基に、1972年以来未解決であったオーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進現象[2-7]を見直し検討した[8]。この様に、 T_c 以上における窒化層成長挙動は詳しく検討してきたが、この温度以下の挙動には触れてこなかった。窒化促進もArrhenius式を当て嵌める範疇で取り扱うかぎり、 N^* 生成に伴う内部の混乱としてのエントロピー生成量 (ΔS_p) をエントロピー項に加えて意味を持たせるしか出来ないように、窒化速度定数のArrhenius・plotの上凸湾曲も、拡散現象でありながら熱活性化速度論とは単純に相入れない所がある。

さて、この T_c 以下の低温窒化層 (γ_{SN} 窒化層と呼んできた) に関しては γ_{SN} 相の特徴と性質として第2章で詳しく言及したが、全体的窒化挙動の中におけるこの層の形成および成長機構の検討はしてこなかった。つまり、本章で取扱う現象は窒化促進と全く逆の場合であり、 γ_{SN} 相の分解が起きない温度範囲内の問題である。この問題も $T-\Delta G^\circ$ 状態図の知見から議論を行なうが、Cr-N系と同様の T_c を持つ窒化物系にV-N系がある。V₃NとVNの ΔG° は約2050 Kに交点を持つ。これを $T_{c, V_3N/VN}$ と表して、Cr-N系のそれを $T_{c, Cr_2N/CrN}$ として、必要な場合区別して用いる。それ以外の場合、文中の T_c は従来通りで $T_{c, Cr_2N/CrN}$ の意味である。本章ではこのような観点からCrをVに置き換えた場合の窒化挙動を比較し、両 T_c 以下の類似性（組織、臨界減速挙動など）を検討する。

7. 1. 1. 低温窒化層形成の描像とその問題点

γ_{SN} 相がCr窒化物フリーで、かつ大過剰の窒素固溶状態で形成されていると認められるので、その層の成長には、 γ_{SN} 相|母相界面における固溶窒素原子の格子間ジャンプモデルを本質として適用できる。この理論に従えば窒素原子の格子間移動頻度（拡散速度）がこの窒化層の成長を律速し、熱活性化過程による通常の浸炭ないし窒化の速度論によって取扱える。この場合、速度定数のArrhenius・plotは直線である。図2. 15および16から、 γ_{SN} 窒化層の成長機構は単純にこの理論に従わないことが分かる。温度が低温側から $T_{c, Cr_2N/CrN}$ に接近するに従い窒化速度定数 (k_{AM} , k_s) は一定の値に漸近する傾向にある。この窒化層形成とその成長を熱力学的要因から考察する時、 $T_{c, Cr_2N/CrN}$ の存在は重要な示唆を与える。すなわち、 $T_{c, Cr_2N/CrN}$ 以下の γ_{SN} 窒化層は、Cr₂NとCrN 2種の窒化物を析出する駆動力を内包しているにもかかわらず、著しく高濃度の窒素を固溶したまま形成される事実である（ところが $T_{c, Cr_2N/CrN}$ を越えればCrN相が容

易に析出され、窒化促進が始まる [8])。この様にこの窒化層の成長は原子論的には侵入型原子の格子間ジャンプ機構を考えて描像することができるが、一方では従来の現象論的な拡散速度論をそのままあてはめることができない問題として存在する。問題は二つに絞られる。

第1は、CrN相は T_c 以上で容易に析出するのに、何故 γ_{SN} 窒化層内では析出しないかと言う問題。

第2は、窒化層成長速度定数の Arrhenius・plot の上凸湾曲の問題。
本章では、上の2点を検討して論ずる。

7. 1. 2. 高Crおよび高Vオーステナイト鋼の窒化に対する類似点

過飽和あるいは過冷却固溶体（化学ポテンシャルの分布反転状態）からの化合物析出過程は極めて多様であることが知られている。合金系、状態図、過飽和度、冷却速度、時効温度、冷間加工、結晶粒度、析出物と母相の整合性と格子関係さらに自由エネルギーなどさまざまな要因が関係し一様ではない [9, 10]。今、 γ_{SN} 窒化層の成長機構を議論するに当たり、析出物と母相間の格子関係および析出相の自由エネルギーとを中心に考えることにする。特に、ひとつの金属 (M) が結晶構造を異にする二つ以上の窒化物を持ち、且それらの生成自由エネルギーが $T-G$ 状態図上において交叉する (T_c を持つ) 化合物系を対象とし、高M濃度オーステナイト合金が T_c 以下で窒化される場合を検討する。

合金の時効あるいは析出の速度論は、過飽和過冷却の非平衡状態から時効温度における平衡への過程を対象としている。つまり変態駆動力が閉じた合金系の中で時間とともに減少し、最後にゼロになる過程である。一方、 γ_{SN} 窒化層成長の問題は常に高窒素濃度、窒化物フリーの状態が窒化層内に維持されている開放系の定常状態の問題である [11]。つまり、ガス窒化、プラズマ窒化を問わず合金表面は一定の高窒化ポテンシャルに保たれ、その下で合金中に窒素原子が供給される。一方、窒化先端では窒素原子が母相中に拡散し、層自体が極めて緩慢に成長する過程である。

さて、CrとVはそれぞれ M_2N 型（六方晶）と MN 型（立方晶）の窒化物を持つ。表7. 1にそれらの結晶構造、生成熱および鉄中における析出の結晶方位関係などをまとめて示した。この表によればCrNとVNはそれぞれ結晶構造を同じくするばかりでなく格子定数もほとんど変わらない上、フェライト中およびオーステナイト中における析出方位関係も同じであるので、それらを母相とする合金中における析出挙動もほとんど同等と見なしうる。Cr₂NとV₂Nはそれぞれ cph 構造の化合物であるがその c/a の軸比が大きく違っている。菊池、田中、脇田の詳細な研究によれば、窒素濃度が0.22質量%の高Cr高Niオーステナイト耐熱鋼におけるCr₂N相の母相内析出は、973～1223 K、数千時間以上の時効でも析出は認められないと報告されている [16-18]。この様に M_2N 型の窒化物はオーステナイト母相中には極めて析出しにくいと言える。一般的にも、固相内における化合物相の析出（核生成）は熱力学的な要因（活性化エネルギー）の他に両者の結晶構造の格子関係および $G \cdot P$ ゾーン形成のひずみエネルギーなどが関係するので、どれかひとつの要因だけから析出機構を説明できるような規則性はないと言わ

$\Delta G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{N}_2 \cdot 10^2$

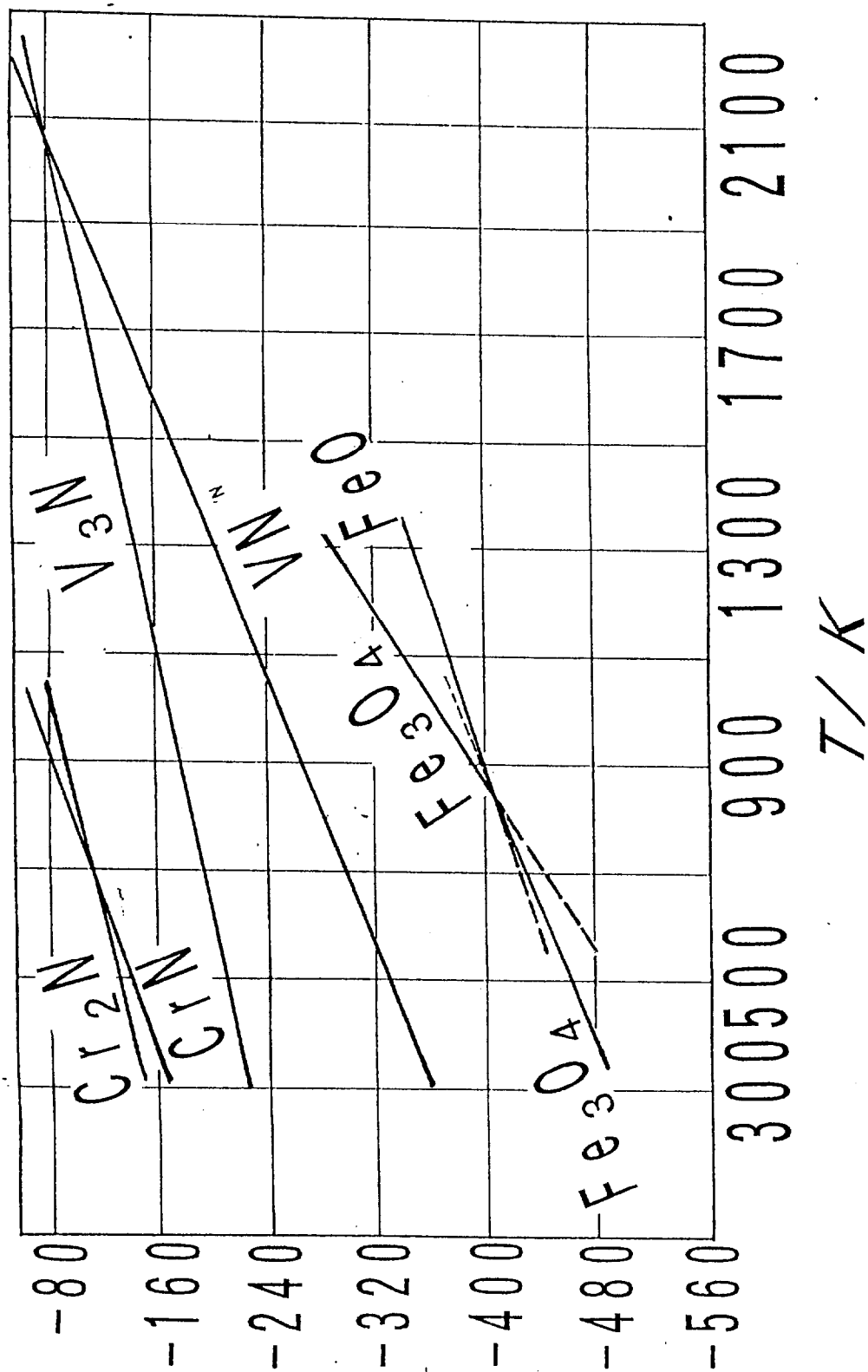


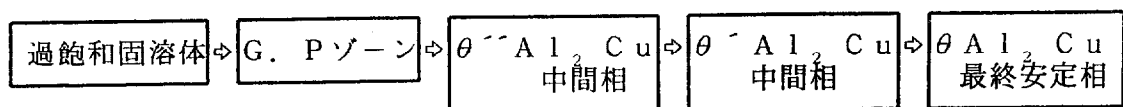
図7.1 Cr-N, V-N, Fe-O系の ΔG° 線図

表 7. 1 クロム窒化物とバナジウム窒化物の諸性質の比較

	元 素			
	クロム		バナジウム	
窒化物	Cr_2N	CrN	V_2N^*	VN
結晶構造	c p h ($\epsilon\text{Ni}_3\text{N}$ 型)	f c c (NaCl 型)	c p h	f c c (NaCl 型)
格子定数 (nm)	$a = 0.4805[13]$ $c = 0.4479$ $c/a=0.932$	$a = 0.4148$	$a = 0.2841[13]$ $c = 0.4542$ $c/a= 1.602$	$a = 0.4137[13]$
生成熱 $-\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mole	114.1 [12]	122.9 [12]	132.9 [14]	216.9 [13]
析出方位関係				
Ferrite内	$(0001) // (110)$ $[1100] // [113]$ [15]	$(100)_{\text{MN}} // (100)_{\alpha}$ $[010]_{\text{MN}} // [011]_{\alpha}$ $[001]_{\text{MN}} // [011]_{\alpha}$ [15]	$(0001) // (110)$ $[1100] // [113]$ [15]	$(100)_{\text{MN}} // (100)_{\alpha}$ $[010]_{\text{MN}} // [011]_{\alpha}$ $[001]_{\text{MN}} // [011]_{\alpha}$ [15]
Austenite内	$(001) // (111)$ $[110] // [110]$ [47]	$(100)_{\text{MN}} // (100)_{\gamma}$ $[010]_{\text{MN}} // [010]_{\gamma}$ $[001]_{\text{MN}} // [001]_{\gamma}$ [15]	-----	$(100)_{\text{MN}} // (100)_{\gamma}$ $[010]_{\text{MN}} // [010]_{\gamma}$ $[001]_{\text{MN}} // [001]_{\gamma}$ [15]

* 規則格子の形成もある。

れている [9]。しかし、格子関係の束縛が関係しない場合は、過飽和過冷却溶液からの変態、析出に対して Ostwald が提唱した熱力学的な要因、Stufen Regel [19] (自由エネルギー序列 [20]) が大体当て嵌まるようである。著名な例としては Al-Cu 合金が



のように自由エネルギーの高い順番に析出反応が進む場合である。この場合でも、もし G. P ゾーン → θ'' および θ' 中間相析出 → 最終安定相析出の間に格子関係の拘束があり

中間相の析出が押さえられれば、最終安定相の析出が非常な長時間経過しても起きない場合もある。もちろん、母相の中の溶質濃度、転位および双晶が上の順序の段階を間引いて安定相に到達する場合もある [9]。しかし、その逆は自然には起こり得えないのである。つまり、格子関係などの物理的要因は場合により熱力学的な変化を停滞させることはできるが、その駆動力は決して消すことは出来ない。図 7. 1 は本研究に関係する物質系の $T - \Delta G^\circ$ 状態図である。いずれの系も元素間で異なった化学量論組成の化合物を形成し、その自由エネルギー線図はそれぞれ各温度で交点 (T_c) を持つ共通点がある。

図 7. 1 に示したように $T_{c \text{ Cr}_2\text{N/CrN}}$ は約 703 K [12] に、 $T_{c \text{ V}_3\text{N/VN}}$ は約 2050 K の高温にある [14]。金属の窒化物、炭化物、酸化物系の中で温度-自由エネルギー状態図上で T_c を持つ例は非常に少ない。図 7. 1 に記した Cr-N, V-N 系以外、マグネタイト-ヴィスタイト系はその少ない例の一つであり、酸化速度定数の Arrhenius・Plot の上凸湾曲も観察される類似性を持つ [21]。

さて、図 2. 15 および 16 中の Arrhenius・plot の上凸湾曲は k_s および $k_{\Delta M}$ が低温側から $T_{c \text{ Cr}_2\text{N/CrN}}$ に接近すると一定値に漸近する傾向にあり、この検討には T_c 直下の窒化が必要であるが、高 V 鋼の場合は、 $T_{c \text{ V}_3\text{N/VN}}$ が鉄の融点を越えているので、これは不可能である。しかし、高濃度 V オーステナイト鋼を 800-1200 K 程度の温度範囲で窒化した場合、 T_c 以下の窒化という共通点で、SUS304 鋼との類似性が期待される。この様な定性的な蓋然性を確かめるため、まず、オーステナイト系ステンレス鋼の T_c 以下の低温窒化について検討し、後に高 V オーステナイト合金の窒化を比較検討する。

7. 2 実験方法

7. 2. 1. 供試材および窒化处理

供試材 SUS304 鋼はステンレス協会頒布品（腐食試験用溶体化処理試料 304-78）と SUS310 鋼板（日本冶金工業株式会社供与品）を用いた。これらの組成は第 2 章の表 2. 1 に示したものと同様である。ただし、SUS310 鋼板は 20 mm × 30 mm の寸法に切出し、水素雰囲気中において 1323 K, 3.6 ks 加熱後、10% 水酸化ナトリウム水溶液中に急冷し溶体化処理を施した。窒化处理にさき立つ鋼板の前処理および窒化法は前章以来と同様である。窒化温度および時間はそれぞれの目的に応じて変え、SUS310 鋼は 673 ~ 773 K, 7.2 ~ 25, 2 ks の範囲内で形成された窒化層の厚さを比較した。SUS304 鋼は 643 ~ 688 K の範囲内で 360 ks までの長時間窒化を試みた。NH₃ ガス流量は約 $6.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ （毎分約 400 cm³）とした。窒化处理後は各試験片断面の光学顕微鏡組織観察とともに窒化層の厚さを測定し、かつそれらの表面の X 線回折を行った。SUS304 鋼の X 線回折結果に関しては第 2 章の γ_{SN} 相に対する議論と重複するので、本章の X 線回折は Fe-V-Ni 系オーステナイト合金の窒化層の構造解析のために利用した。表 7. 2 に X 線回折条件を示した。

表 7. 2 X線回折条件 (ステップスキャンニング法)

ターゲット	回転Mo極
管電圧	50 kV
管電流	70 mA
フィルター	Zr
DS/SS	1
スリットR. S	0.15 mm
ステップ幅	0.05 度

7. 3. 実験結果

本章では T_c 以下の臨界減速域における窒化層成長の温度依存性を詳しく検討するものである。この立場から γ_{SN} 相の特徴と性質 (第2章、2. 4節) が当然議論の前提であるが、新たな結果も付け加え検討の補強とする。

7. 3. 1. $T_{c\text{ Cr}_{2N}/\text{Cr}_N}$ 以下における SUS 304 鋼の窒化

$T_{c\text{ Cr}_{2N}/\text{Cr}_N}$ 以下各温度において 36 ks ~ 360 ks 窒化した SUS 304 鋼の窒化層成長の温度依存性を図 7. 2 A および B に示した。窒化時間が長くなると窒化表面の剥離と崩壊が激しく、正味の窒化層を呈する部分が減少し測定に困難を来したが、割れの無い箇所を選び測定した算術平均値をプロットした。しかし短時間窒化 (36 ks) では窒化温度にかかわらずほとんど剥離崩壊は認められなかった。図 7. 2 A と B は同一装置による別個の結果である。いずれの場合も窒化層成長の温度依存性は Arrhenius 式が当てはまる形でないことが一目で分かる。これらの結果も図 2. 5、図 2. 8 および図 2. 11 の傾向と軌を一にしている。この様に $T_{c\text{ Cr}_{2N}/\text{Cr}_N}$ 以下の γ_{SN} 窒化層成長の温度依存性が温度上昇と共に低下すること (臨界減速) が改めて確かめられた。図 7. 3 は種々の窒化条件で得られた γ_{SN} 窒化層の光学顕微鏡組織写真である。 $T_{c\text{ Cr}_{2N}/\text{Cr}_N}$ 以下 673 K で長時間 (291.6 ks) 処理しても、窒化層の厚さはあまり成長せず、窒化速度が極めて遅いことが分かる。各窒化層は、白色の光沢を呈し γ_{SN} 相の特徴をよく示している。また、各窒化表面が緩く凹凸し、剥離の形跡が認められるばかりでなく、図 7. 3 f の様に粒界析出とそれに沿った亀裂および激しい崩壊を起こす場合もある。

7. 3. 2. $T_{c\text{ Cr}_{2N}/\text{Cr}_N}$ 上下における SUS 310 鋼の窒化

図 7. 4 は、SUS 310 鋼の窒化層成長の温度依存性を示した図である。窒化温度 673 ($T_{c\text{ Cr}_{2N}/\text{Cr}_N}$ 以下) ~ 773 K 間、窒化時間 7.2 ~ 25.2 ks である。より安定なオーステナイト鋼であるこの鋼においても SUS 304 鋼と同様に、低温領域での臨界減速、窒化促進およびその開始までの潜伏などの共通の窒化挙動が認められた。特に 25.2 ks 窒化の場合、713 ~ 733 K 間における窒化促進の著しさを極めて明瞭に

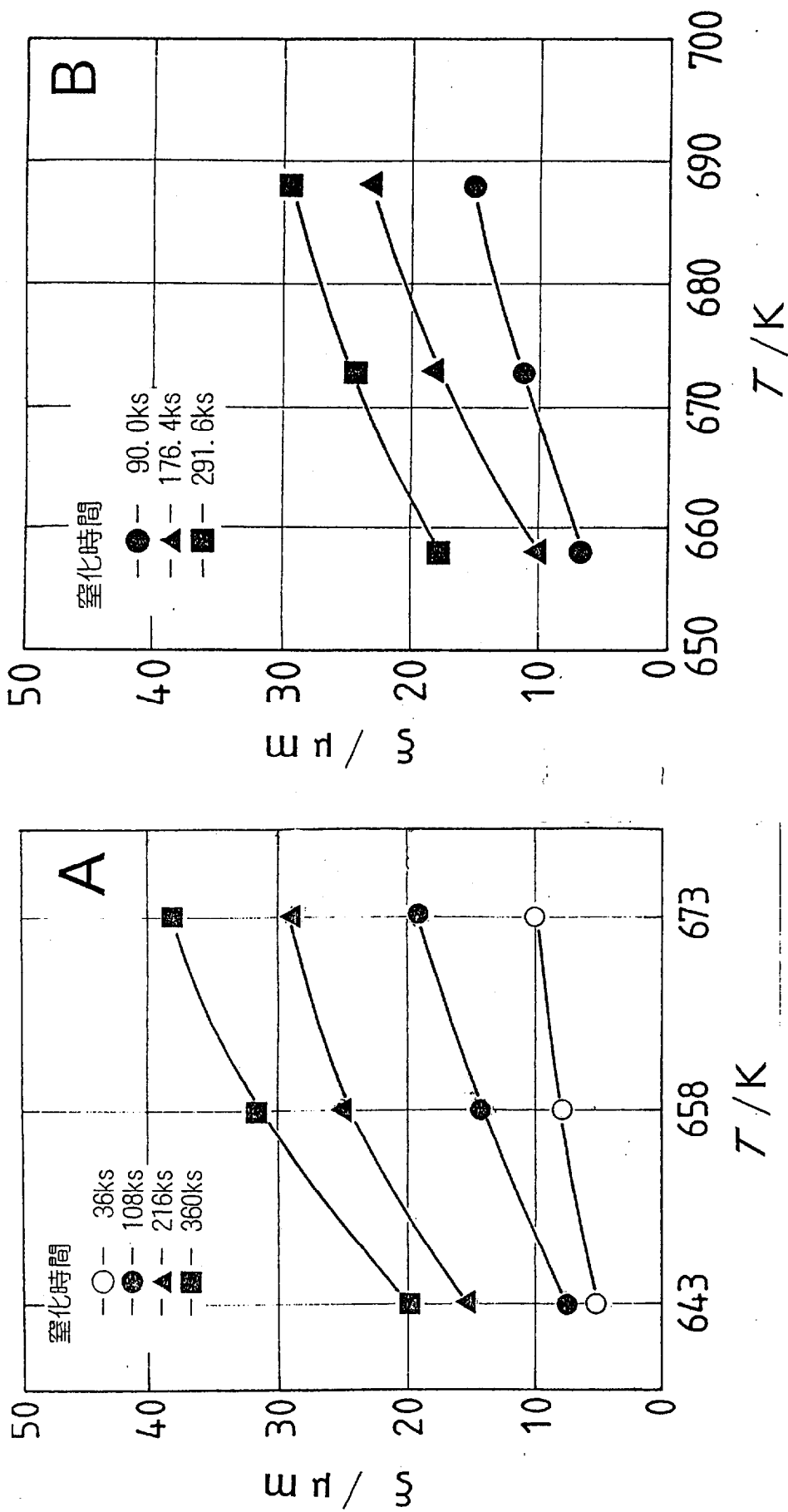


図7. 2 $T_{C_{Cr2N/CrN}}$ 以下における窒化層成長の温度依存性

A : 643-673 K, 36.0-360.0 k s, NH_3 窒化

B : 588-688 K, 90.0-291.6 k s, NH_3 窒化

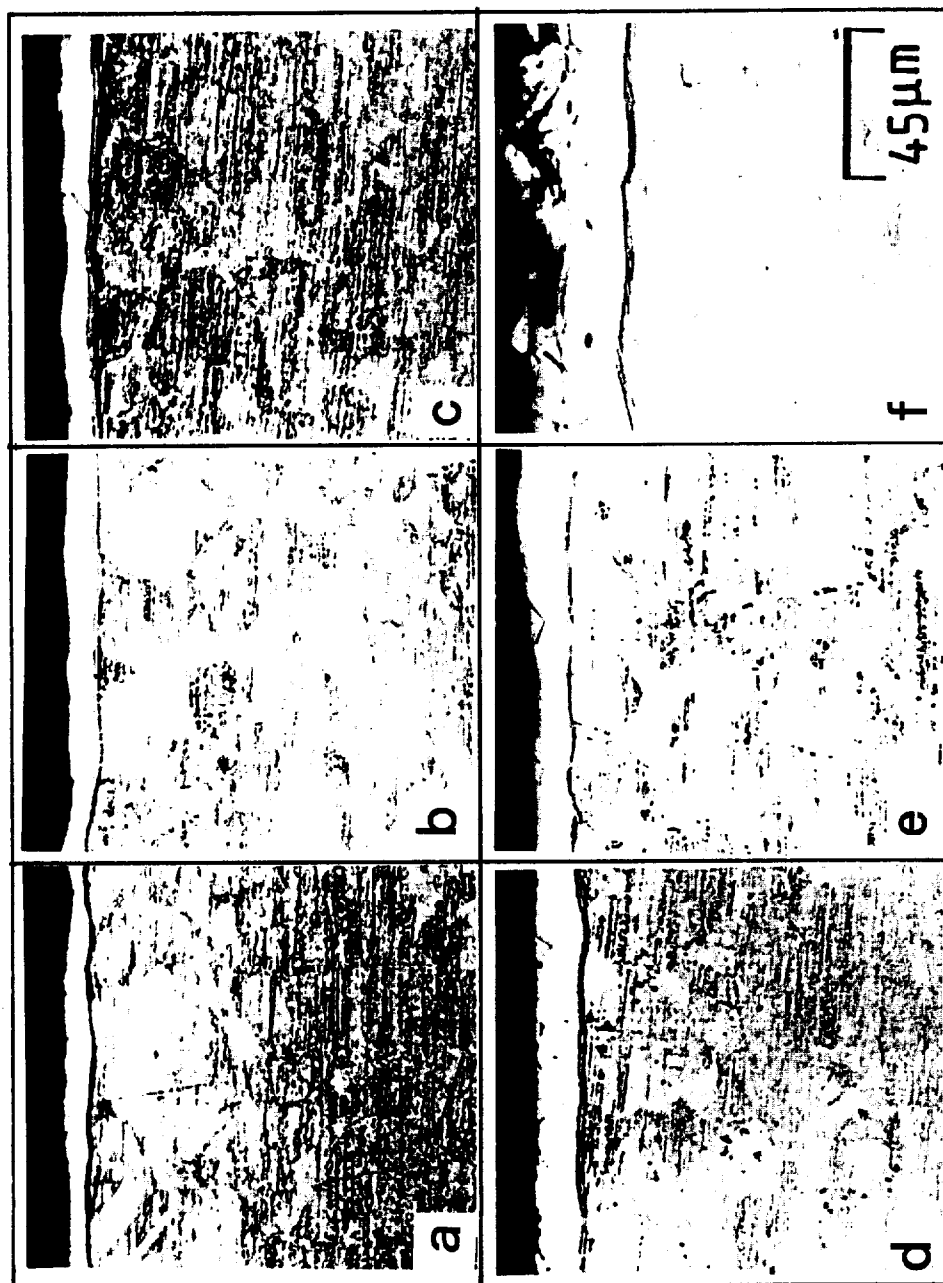


図7. 3 SUS304鋼の γ_{SN} 窒化層の光学顕微鏡組織

a ; 658K, b ; 673K, c ; 688K, 90.0ks 窒化
d ; 658K, e ; 673K, f ; 688K, 291.6ks 窒化

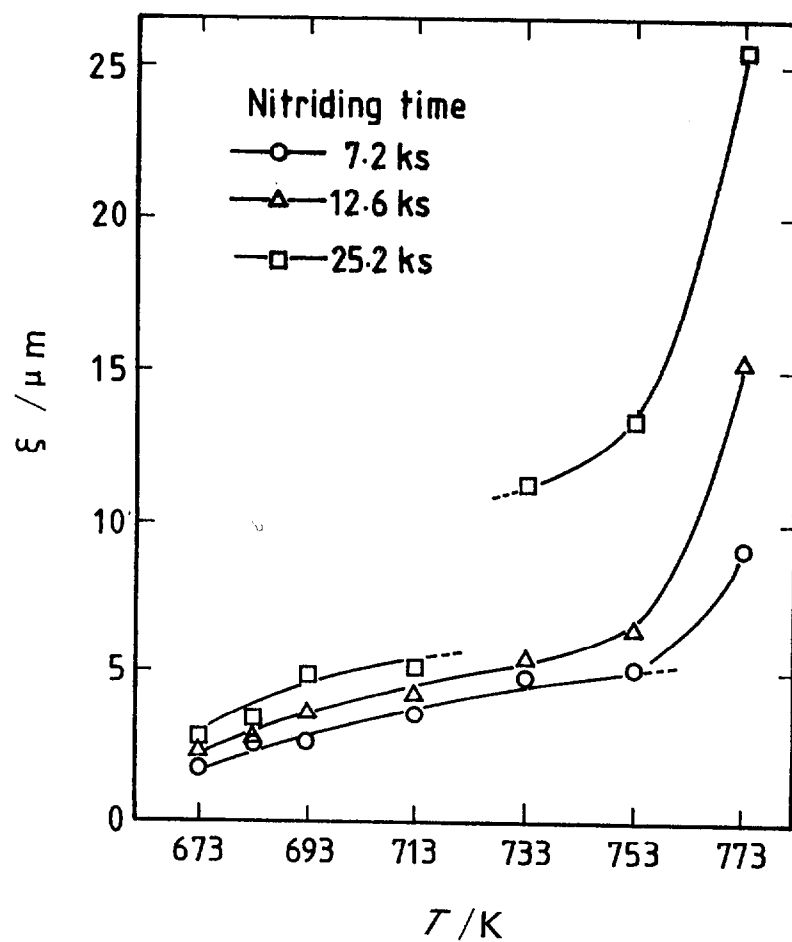


図7. 4 SUS310鋼の窒化層形成厚さの温度依存性

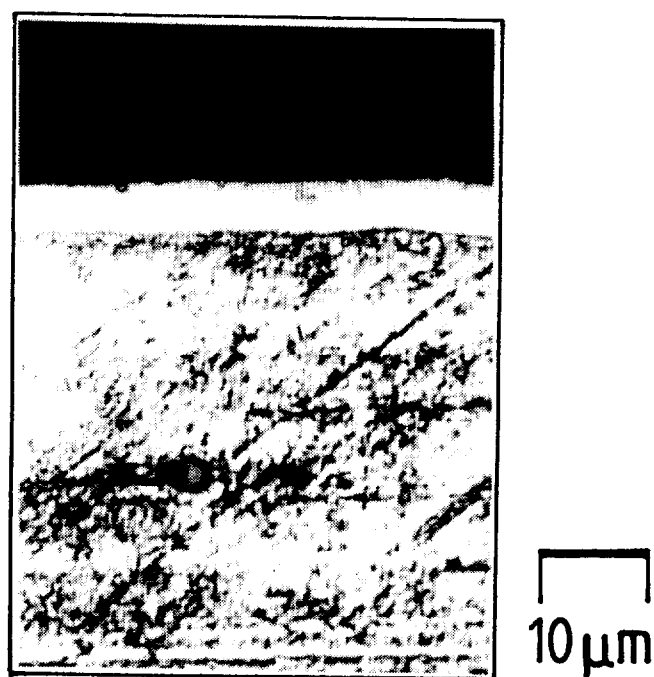


図7. 5 SUS310鋼の窒化層の光学顕微鏡組織、温度;713K、時間;25.2ks. (NH_3 ガス窒化)

示している。また窒化促進開始までの潜伏は、窒化温度により異なり、713 K以下では25.2 ks程度、753 K以下では12.6 ks程度である。つまり窒化温度が高いほど潜伏時間は短い。この傾向はSUS304鋼より310鋼の方が顕著である。例えば733 K ($> T_{C-Cr_2N/CrN}$) 窒化の場合、12.6 ksまでは臨界減速挙動として成長するが、12.6 ksと25.2 ks間のある時間に窒化促進の引金がかかることを暗示している。この開始が第4章で議論したCr・N_xクラスターが臨界窒素濃度に達し崩壊するまでの時間と関係していると解釈できる。

図7.5は713 K ($> T_{C-Cr_2N/CrN}$) で25.2 ks窒化したSUS310鋼の光学顕微鏡組織写真である。 γ_{SN} 窒化層の特徴をよく呈している。この様にSUS304と310鋼の窒化挙動は全くよく似ており、共通した特徴が再確認された。

以上の諸結果を総合すると、オーステナイト系ステンレス鋼の $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下における γ_{SN} 窒化層の形成とその成長の臨界減速挙動が改めて確かめられ、第2章の γ_{SN} 相の性質とを含めて、以後の考察のため、低温窒化層の特徴および知見をひとまず以下にまとめておく。

1. オーステナイト系ステンレス鋼の $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下の窒化速度は極めて緩慢であり、その窒化総成長の温度依存性は温度上昇とともに低下する傾向（臨界減速）を呈する。
2. γ_{SN} 窒化層は、地金SUS304および310鋼よりマーブル試薬（塩酸酸性硫酸銅水溶液）にて腐食されがたく、均質かつ白色の金属光沢を呈し結晶粒内の析出は観察されない（窒化物の粒内析出は起きない）。
3. SUS304鋼の窒化層直下の γ_{SN} 相の窒素濃度は著しく高く、約30原子%以上に達する。
4. γ_{SN} 窒化層内の窒素は表面から内部へ緩やかな濃度勾配を持って減少している。
5. γ_{SN} 相内の窒素濃度は温度によって変化し、高温ほど高い値を持つ傾向がある。
6. 長時間窒化では、窒化層の剥離・崩壊が起きる場合がある。

さて、以上の内容から、項目1の窒化速度の温度依存性が議論の対象となるが。これは窒化速度定数のArrhenius・plotの上凸湾曲の確証である。以下、本章で得られた結果と γ_{SN} 相の性質を基にしてこの上凸湾曲現象を考察する。

7. 4 考 察

まず、層成長機構の基本として低温窒化層の場合も、窒化層先端におけるオーステナイト地金中への窒素原子のジャンプ（格子間拡散）によって継続的な層成長が行われると考えると、第4章で議論した鋼表面におけるNH₃解離に基づく機構から、窒化先端における層成長は次式によって表せる。



$\underline{N}_{\gamma_{SN}}$ は γ_{SN} 窒化層先端の $\underline{N}$ 、 γ_{AUS} はオーステナイト地金、 $[\gamma_{SN}]$ は新しく成長した γ_{SN} 相である。つまり窒化層先端 / γ_{AUS} 界面において $\underline{N}_{\gamma_{SN}}$ のジャンプ頻度が窒化層の成長を支配するので、 γ_{SN} 相内の固溶窒素の振舞いが議論の中心となるが、前述の通りこの議論には次の特徴的な問題が付随する。

1. 何故 γ_{SN} 相は著しく高濃度の窒素を固溶するのか。。
2. 何故、著しい高窒素濃度にも拘らず γ_{SN} 相中に Cr 窒化物が析出しないか。

以下、必然的に、これらの問題に言及しながら Arrhenius・plot の問題を考察する。

7. 4. 1 Arrhenius・plot の湾曲

いろいろな原因に基づく Arrhenius・plot の非直線例があるが、図 2-15、16 のような例は他に見られない。この湾曲は、取りもなおさず図 7. 2 および 3 のような成長の温度依存性の低下に対応し、窒化先端における窒素原子の地金中へのジャンプ頻度が通常考えられている熱活性過程理論から外れ、これをそのまま当て嵌めることができないことである。本節ではこの Arrhenius・plot の上凸湾曲を Cr 窒化物の T_c を根拠に説明することを意図している。まず順序として、 γ_{SN} 相の著しい高濃度窒素固溶とその中における Cr 窒化物フリー性について言及する。

7. 4. 1. 1 γ_{SN} 相の高窒素濃度固溶性

この問題は、 T_c 以下において Cr_2N 、 CrN のいずれの窒化物も γ_{SN} 相の結晶粒内に析出してない現象と密接に関係していると考えられる。むしろ、因果関係は Cr 窒化物が析出できないことが著しい高窒素固溶体をもたらす原因と考えたほうが妥当であろう。 γ_{SN} 相は約 30 原子% N の面心構造の Fe-Cr-Ni-N 系固溶体であるので、窒素原子が溶媒中の特定元素との間に強い化学親和力を持つ場合は、条件が整えば、その窒化物を析出するものである。これらの関係については表 7. 1 の析出の格子関係と図 7. 1 の $T-A/G$ 状態図とから概説した。SUS304 鋼をはじめとしてオーステナイト系ステンレス鋼中に窒素が高濃度に固溶し、かつ高温に維持されれば、鋼内に Cr_2N ないし CrN 形成の熱力学的な駆動力が生ずることは否めない。しかし、従来までの多くの実験結果から高 Cr 高 Ni オーステナイト鋼中における Cr_2N 相の粒内析出は 1173 K 程度の温度でさへ極めて困難であると報告されている [16-18]。まして、 T_c 以下の γ_{SN} 相では Cr_2N 相の析出はさらに起きにくい筈である。ところが T_c を僅かに越えさへすれば、 CrN 相は容易に析出するのである [8]。これを裏返せば、 T_c 以下において何故この CrN 相の析出が起きないのかと言う問題が提起される。異論があるかもしれないが、この場合は Ostwald が提起した Stufen Regel [19] なる概念が γ_{SN} 相中の Cr 窒化物の析出に当て嵌まる一つの例として扱うと他の問題も理解しやすい。つまり、図 7. 1 の $T-A/G$ 状態図に示したように T_c 以下の γ_{SN} 相中では Cr_2N および CrN 相の析出駆動力が共存する。Stufen Regel に従えば、時効析出における自由エネルギー序列のように

まず Cr_2N が析出し、次いでそれが最終安定相の CrN として平衡するはずである。しかし実際には γ_{SN} 相の粒内には Cr_2N の析出は認められないとした方が確からしい [8, 10, 16-18]。これは γ_{SN} 相と Cr_2N 間の析出の平行方位関係が不都合なためと考えられる。踏込んだ仮定をすれば、上の関係で Cr_2N 相の粒内析出が起きないため、Stufen Regel が効いて CrN の析出が抑制されていると考えられる。そうでなければ T_c 以下の γ_{SN} 相内に CrN が析出してもおかしくない。これは析出の結晶格子関係の不都合が熱力学上の駆動力を阻んでいる場合と受け止められる。繰返すがこれは、 T_c 以上における容易な CrN 相析出がこれを支持している。以上の見解から以下の 3 点を基礎仮定とおき以後議論する。

仮定 1. T_c 以下の γ_{SN} 相中には Cr_2N および CrN 析出の熱力学的な駆動力が共存する。

仮定 2. T_c 以下の γ_{SN} 相中における Cr_2N 相析出は格子関係の強い制約により押さえられる。

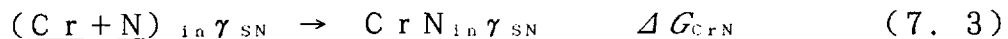
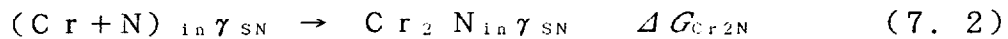
仮定 3. T_c 以下の γ_{SN} 相中における CrN 相の析出は Stufen Regel (自由エネルギー序列) が機能して抑制される。

さて、 $\alpha\text{-Fe}$ 中の僅かの固溶 Al は窒素クラスターを形成し AlN の化学量論比以上の窒素を固溶する [22]。この事実には、 SUS304 鋼中の Cr も、 Al ほど強力ではないにしても、類似のクラスター形成を考えてよいであろう。さらに窒素は非常に強いオーステナイト安定化元素であるので、元の母相のオーステナイトをますます安定化させる。いま、 $18\text{Cr}-8\text{Ni}$ 鋼について 100 個の金属原子を考えれば、 CrN の化学量論比の窒素は 19 個である。残りの Fe , Ni が $\gamma'-(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{N}$ を形成するとして割当てられる窒素は約 20 個である。これら全窒素を原子%に換算すると、窒素 = 39 個、全原子数 (Fe , Cr , Ni , N) = 139 個の比は約 28% を与える。この値は実用鋼の微量不純物を考慮しても、 γ_{SN} 相 (約 30 原子%) より低い。これはいま述べたクラスターの形成を考えれば妥当であろう。さらに言えば、この γ_{SN} 相から CrN と $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相が析出した場合、この窒素量の差が過剰になる。上の例は $18\text{Cr}-8\text{Ni}$ 鋼であるが、純粋な鉄が $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相を形成した場合、面心立方の 8 面体格子の中心に 1 個の窒素を持ち濃度は 20 原子% である。 Cr が添加されたオーステナイト鋼では他の 8 面体サイトにも窒素が侵入しオーステナイトを強く安定化させ、 γ_{SN} 相を形成すると考えられる。つまり 高 Cr オーステナイト鋼の Cr の窒素親和力が窒素を高濃度に固溶させ、且つこの窒素がオーステナイトを安定化させる。Hannula *et al* が指摘したように 38 原子% もの窒素が固溶すれば [23]、ほとんどのサイトが窒素で占められる。この極めて高窒素の固溶状態がもたらす大きな歪みと圧縮残留応力の効果は高い硬度、優れた耐食性 (アノード分極特性) と同時にこの層の剥離と崩壊の原因となることは第 2 章にも示した通りである。このように γ_{SN} 相の性質は著しい高窒素濃度に基づく面があるが、この特徴に対して次の諸要因が相互に関係しているとして挙げることができる。

- i) 窒素が強いオーステナイト安定化元素であること。
 - ii) Crがこの窒素を引き付けクラスターを形成するであろうこと。
 - iii) Cr₂Nの粒内析出が起こらないこと。
 - iv) Cr窒化物の γ_{SN} 相の結晶粒内析出にはStufen Regelが当てはまること。
- ただし、この項は仮定である。

7. 4. 1. 2 γ_{SN} 相内のCr窒化物析出の駆動力

γ_{SN} 相からCr窒化物が析出する場合を考える。図7. 1の状態図上に γ_{SN} 相の自由エネルギー線図を想定すると、それは両窒化物の線図より高い位置になければならない。 γ_{SN} 相の自由エネルギーを $\Delta G_{\gamma_{SN}}$ で表せば、 T_c の温度以下では $\Delta G_{\gamma_{SN}}$ が最も高く、ついで ΔG_{Cr_2N} 、 ΔG_{CrN} の順に低くなる。つまりCr₂Nの析出の熱力学的な駆動力は $(\Delta G_{\gamma_{SN}} - \Delta G_{Cr_2N})$ でありCrNのそれは $(\Delta G_{\gamma_{SN}} - \Delta G_{CrN})$ である。結局、両窒化物の駆動力の差は、 $T - \Delta G^\circ$ 状態図上に描かれた $\Delta G_{Cr_2N}^\circ$ と ΔG_{CrN}° の差である。この潜在する駆動力を化学式で表せば



となる。実際には析出が起きない状況を想定しているので γ_{SN} 相内に両駆動力が共存しているとして扱える。図7. 1から明らかな様にこの両駆動力の差 $(\Delta G_{Cr_2N} - \Delta G_{CrN})$ はずっと低温では大きい、低温側から T_c に接近するに従いその差は小さくなり T_c においてゼロとなる。この様に γ_{SN} 相中で2種の窒化物の析出駆動力が接近して存在する状況に置かれたとき、固溶窒素の振舞いをどう見ればよいかという問題を考えなくてはならない。 T_c 程度の温度では、鉄合金の場合、格子位置の金属原子の拡散速度は固溶窒素(N)に比べ格段に小さく、たとえ析出が起きる傾向にある場合でも、それはほとんどNの拡散を主体に考えて良い[24]。いま問題にしている γ_{SN} 相は著しい高窒素固溶体であり、且NはCr中心にクラスターとして存在していると考えられる。このNは(7. 2)と(7. 3)式の両駆動力の間に曝されて存在する。温度が低く $(\Delta G_{Cr_2N} - \Delta G_{CrN})$ が大きい場合、NはCr₂N析出駆動力の影響を比較的強く受けているはずであるが、温度が T_c に接近するに従いCrN形成傾向は高くなるので、Nはこの作用の影響も同時に受けるようになる。Nを中心に考えれば、クラスター内の両窒化物の形成駆動力(両自由エネルギー)間で、“ゆらぐ”と見て取ることができる。この“ゆらぎ”は T_c に近くなるほど激しくなると同時に、CrN形成に対してはCr・N間の相互作用は強まり、まさにわずかの温度上昇が引き金となっている状態に達している筈である。

さて、窒化の臨界減速を速度論的に議論するため、類似の現象として鋼のA₁変態点直下における準安定オーステナイトの変態開始の著しい遅滞(TTT曲線)を例として導入しておく。この共析変態の機構と速度論については非常に多くの研究がある[25-30]。この変態の場合、オーステナイト中の炭素量は一定であるのでパーラライトとオーステナ

イトとの自由エネルギー差が反応の駆動力となり、それは A_1 変態点かの過冷度に依存する[26]。準安定オーステナイトを保持する温度が決れば等ポテンシャル変態過程でパーライト界面が成長する。この変態速度について報告されている実験式を以後の議論のために示しておく。Gはパーライト成長速度である。

$$G = 4 \pi (P^2 - 1)^{-1/2} D^* / S_0 \quad (7.4) [25]$$

$$G \sim \exp(-18000/T) \cdot (T_e - T)^2 \quad (7.5) [26]$$

$$G = C \Delta T \Delta F \exp(-\Delta E^* / RT) \quad (7.6) [27]$$

$$G = C'' (\Delta F / T) \exp(-\Delta E^* / RT) \quad (7.7) [28]$$

$$G = \{ \Delta F - (2\sigma / S) \} B / T (\alpha + S) \quad (7.8) [29]$$

Frye *et al* は Eyring の活性錯合体説に立脚して速度式を導いた[27]。また、Machlin は不可逆過程の熱力学に基づき上の式を導出した[29]。以上の理論式から計算される各温度に対するGの値と実験結果との比較の例を図7. 6に示した。いずれの計算式も温度が A_1 変態点に接近するにつれてGの値は急速に減少する（臨界減速）。しかし、実験値と比較的よく一致するのは、Frye の(7. 6)式である。オーステナイト→パーライト変態は相分離が伴うので、同素変態や単なる相変態（純物質の凝固など）の場合よりも複雑である。それにもかかわらず実際のデータと良い一致を示している。 γ_{SN} 窒化層の成長は母相側への窒素の拡散のみであるのでその機構は単純である。この見地から窒化層の成長過程も Eyring の理論に立脚して議論できると考えられる。核生成と成長を基礎した相変態速度理論は過飽和固溶体中の等ポテンシャル変態過程が中心であり[31]、表面酸化や浸炭、窒化などのセメンテーションの速度論とは赴きを異にしている。しかし一方、表面での溶質原子が固溶とその拡散により、層先端/母相界面における溶質原子のジャンプが層成長を支配する点において一般の相変態速度論と相容れる所がある。一方 γ_{SN} 窒化層は極めて高窒素濃度で厚さは薄く、また母相の窒素濃度はゼロに等しい。この点、窒化層/母相界面の窒素のジャンプ頻度を速度過程の中心とする扱ひも妥当である。

さて、図7. 6の各曲線のGの著しい減少は過冷オーステナイトの温度が A_1 点に接近するほどパーライト変態が起きにくいことであり、鋼の恒温変態曲線のパーライト変態開始の著しい遅滞はこの証しである。つまり、準安定オーステナイト中の炭素原子が、固溶状態とセメンタイト形成傾向との間の“ゆらぎ”が A_1 点に近づくほど大きくなり、核生成はもとよりパーライト成長速度を遅らせると解されている。これに対して γ_{SN} 窒化層の成長は、 T_c に近づくほど不安定化し、CrN相析出を強める傾向にある。準安定オーステナイトは A_1 点に近いほど安定化するが、 γ_{SN} 相は逆である。共通な点は A_1 変態点および T_c に近づけば、炭素はオーステナイトとパーライト変態との間で、窒素は γ_{SN}

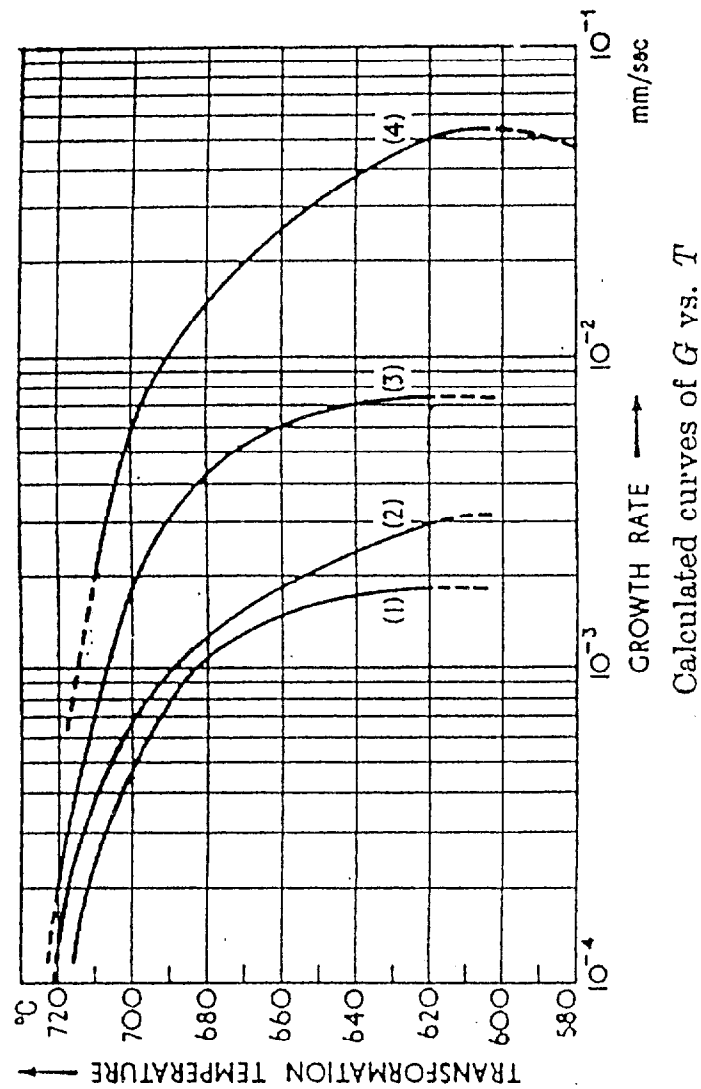


図 7. 6

- (1) (7. 4) 式からの計算結果 [31]
- (2) (7. 5) 式からの計算結果 [32]
- (3) (7. 6) 式から計算上の定数 $\alpha = 0.04$ とした場合の計算結果 [33]
- (4) 高純度 Fe-0.78 mas % C 合金の実験結果 [33]

相中で CrN と Cr_2N の析出傾向との間でそれぞれ“ゆらぎ”が激しくなる点である。

さて、 γ_{SN} 中の固溶窒素は T_c から遠い低温では Cr_2N 形成傾向の支配下にあるが、 T_c に近付くほど、 $\text{Cr} \cdot \text{N}$ 間の凝集力により多くの N が Cr 中心に引付けられ、 CrN 形成傾向の支配を強く受けるようになる。この凝集力は T_c において理論的にこの温度における CrN の生成自由エネルギーに等しくなるはずであり、これ以下ではこの値より低いことは確かであるが定量的には正確に把握できない。いずれにしても対象は Cr_2N と CrN 形成傾向間の問題であり、上の事情を考えるとこの凝集力は両自由エネルギー差 $(\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}} - \Delta G_{\text{CrN}})$ が小さいほど大きいと考えられる。いまこの凝集力を f_{agg} で表せば、自由エネルギー差と温度差をパラメータとして次の2通りの式がえられる。

$$f_{\text{agg}} = g (\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}} - \Delta G_{\text{CrN}})^{-1} = g (\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}-\text{CrN}})^{-1} \quad (7.9)$$

あるいは

$$f_{\text{agg}} = g' (T_c - T)^{-1} = g' \Delta T^{-1} \quad (7.10)$$

ここに g および g' は定数である。図7.7は、窒化層/母相界面に於けるこの関係を反応座標に模式的に示したものである。左側の γ_{SN} 窒化層のエネルギーレベルは、固溶窒素の化学ポテンシャルや歪エネルギーのため、右側の SUS304 鋼母相よりも $\Delta G'$ だけ高くなっている。これがこの際の窒素拡散の駆動力である。 γ_{SN} 窒化層中の窒素は活性化自由エネルギー (ΔA) の障壁を越えれば母相側に移動でき窒化層が成長する。この過程がいわゆる熱活性化過程であり、一般に左から右側への窒素原子のジャンプ頻度 $f_{\gamma_{\text{SN}}}$ とその逆の f_{SUS} との差によって現象が説明される[32]。さていま、 $T_1 \ll T_c$ の条件では $(\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}-\text{CrN}})^{-1}$ および ΔT^{-1} は小さくなるので、 $f_{\text{agg}} \ll RT$ となり母相から窒化層側への窒素原子のジャンプ頻度 f_{SUS} は、一般の界面移動理論においては無視される。しかし、窒化温度が T_c に接近すれば、窒化層内の凝集力 f_{agg} が徐々に大きくなり、図7.7の $T_2 < T_c$ では、事実上窒素原子は $(\Delta A + f_{\text{agg}})$ の障壁を越えなければならない。この f_{agg} の井戸が深くなれば $f_{\gamma_{\text{SN}}}$ は減少し、次第に f_{SUS} との差が小さくなる。温度がさらに上昇し $T_3 \leq T_c$ の状態に達すれば、 f_{agg} と $\Delta G'$ は極めて接近し、 $f_{\text{agg}} \leq \Delta G'$ となることを示している。この状態において両ジャンプ頻度も $f_{\gamma_{\text{SN}}} \geq f_{\text{SUS}}$ となり、いわゆる平衡状態に近い反応速度定数を求める可能性が示される[33]。さて図7.7の関係を Eyring の絶対反応速度理論の概念を下敷きにした Mott [34] および Turnbull [35] の界面移動理論を援用すれば以下の取扱ができる。凝集力 f_{agg} の影響が出てくる温度における窒化層から母相側への窒素原子のジャンプ頻度は

$$f_{\gamma_{\text{SN}}} = \omega_0 \exp\{-(\Delta A + f_{\text{agg}})/RT\} \quad (7.11)$$

また、いったん母相側は飛込んだ窒素原子がふたたび窒化層へ戻るためのジャンプ頻度は

$$f_{\text{SUS}} = \omega_0 \exp\{-(\Delta A + \Delta G')/RT\} \quad (7.12)$$

$$T_1 \ll T_c$$

$$T_2 < T_c$$

$$T_3 \leq T_c$$

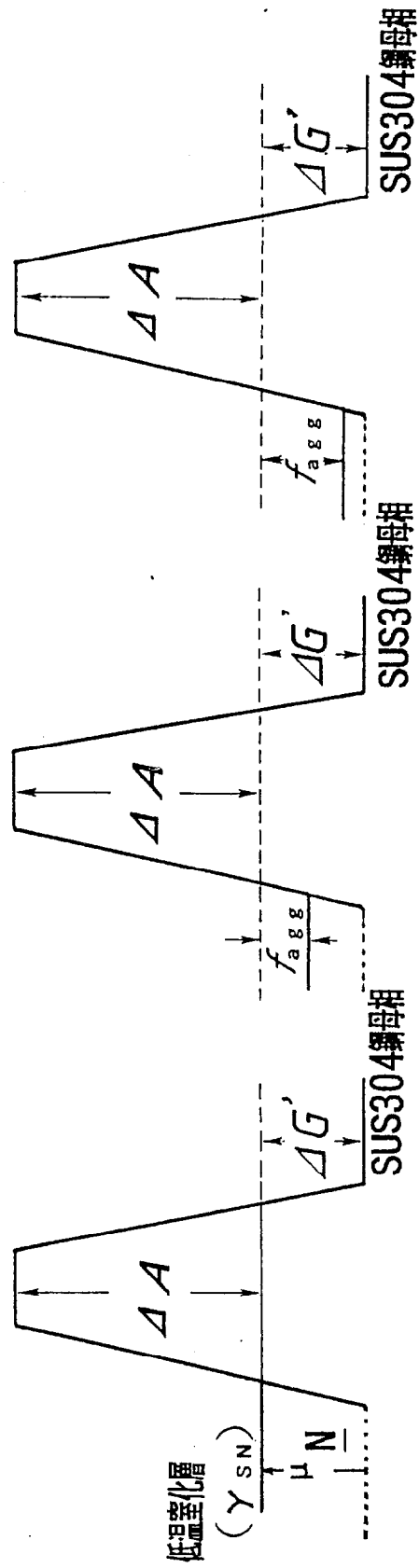


図 7. 7 低温窒化層先端成長の温度依存性に対する反応座標モデル

f_{agg} ; γ_{SN} 相中の C r-N クラスターの凝集力

で表せる。ここに ω_0 は定数、 ΔA は窒素拡散の活性化自由エネルギーである。この(7.11)および(7.12)式の差が窒化層の成長速度定数(k_f)を決めるので、

$$\begin{aligned} k_f &= f \gamma_{SN} - f_{SUS} \\ &= \omega_0 \exp\{-(\Delta A + f_{agg}) / RT\} - \omega_0 \exp\{-(\Delta A + \Delta G) / RT\} \\ &= \omega_0 \exp\{-(\Delta A + f_{agg}) / RT\} [1 - \exp\{(-\Delta G + f_{agg}) / RT\}] \quad (7.13) \end{aligned}$$

いま、 $f_{agg} < \Delta G$ かつ $(\Delta G + f_{agg}) \gg RT$ であれば(7.13)式は

$$k_f = \omega_0 \exp\{-(\Delta A + f_{agg}) / RT\} \quad (7.14)$$

で表される。つまり母相から窒化層への窒素の移動は無視できる。ここでEyring理論にない、(7.14)式にGibbs-Helmholtz式を適用すると、

$$\begin{aligned} k_f &= \omega_0 \exp\{-(\Delta H - T\Delta S + f_{agg}) / RT\} \\ &= \omega_0 \exp(\Delta S / R) \exp\{-(\Delta H + f_{agg}) / RT\} \\ &= \omega' \exp\{-(\Delta H + f_{agg}) / RT\} \quad (7.15) \end{aligned}$$

を得る。 ω' はいわゆる振動数項を含んだ定数、この際の ΔH はSUS304鋼内における窒素の拡散の活性化エネルギーに相当し、これは、 γ -Fe中の窒素の拡散のそれ(約 $168.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $40260 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [36]にほぼ等しいと考えられる。そこで、 f_{agg} の値が判れば、各温度における k_f を算出でき、実験結果と比較し得る。そのため、 f_{agg} が $(\Delta G_{Cr2N} - \Delta G_{CrN})$ の間で変化すると考えられるので、 G 並びに G' も物理的意義においてC_r-N間の結合エネルギーに関与する定数である。この見地から、その数値として ΔG_{Cr2N}° の絶対値に任意の単位をつけた $|\Delta G_{Cr2N}^\circ|_g$ を用い、 f_{agg} を便宜上概算することはひとまず妥当と考えられる。つまり

$$\begin{aligned} f_{agg\Delta G} &= |\Delta G_{Cr2N}^\circ|_g \times (\Delta G_{Cr2N}^\circ - \Delta G_{CrN}^\circ)^{-1} \\ &= |\Delta G_{Cr2N}^\circ|_g \times (\Delta G_{Cr2N-CrN}^\circ)^{-1} \quad (7.16) \end{aligned}$$

あるいは

$$\begin{aligned} f_{agg\Delta T} &= |\Delta G_{Cr2N}^\circ|_g \times (T_C - T)^{-1} \\ &= |\Delta G_{Cr2N}^\circ|_g \times \Delta T^{-1} \quad (7.17) \end{aligned}$$

$f_{agg\Delta G}$ と $f_{agg\Delta T}$ はそれぞれ自由エネルギー差と温度差をパラメータにした凝集力である。600K- T_C 間の各温度に対応する $f_{agg\Delta G}$ と $f_{agg\Delta T}$ の値を表7.3に表した。

表7. 3 温度と凝集力パラメータ $f_{agg\Delta T}$ と $f_{agg\Delta G}$

T (K)	ΔT^{-1} (K ⁻¹)	$(\Delta G_{Cr_2N-CrN}^{\circ})^{-1}$ (cal · mol ⁻¹) ⁻¹	$ \Delta G_{Cr_2N}^{\circ} _g$ (cal · mol ⁻¹)	$f_{agg\Delta T}$	$f_{agg\Delta G}$
				(cal · mol ⁻¹)	
600	9.66×10^{-3}	2.24×10^{-3}	15735	152	36
620	11.97×10^{-3}	2.78×10^{-3}	15520	186	43
640	15.75×10^{-3}	3.66×10^{-3}	15158	239	55
660	22.99×10^{-3}	5.35×10^{-3}	14870	342	79
670	29.58×10^{-3}	6.90×10^{-3}	14730	436	101
680	42.55×10^{-3}	1.00×10^{-2}	14585	620	145
685	54.05×10^{-3}	1.25×10^{-2}	14515	784	181
690	74.07×10^{-3}	1.70×10^{-2}	14440	1069	245
695	11.76×10^{-2}	2.74×10^{-2}	14375	1690	394
700	28.57×10^{-2}	6.66×10^{-2}	14300	4085	954
703	2.00×10^0	4.70×10^{-1}	14260	28520	6700

図7. 8は(7. 16)および(7. 17)式に表7. 3の各数値を代入して得た k_f の Arrhenius・plotである。 ΔH にはGrieversonの数値を用いた[36]。明らかにパラメータ $f_{agg\Delta T}$ と $f_{agg\Delta G}$ を考慮した場合は、温度が T_c に接近すれば k_f の温度依存性は低下傾向を示す。図中、 $f_{agg\Delta G}$ と $f_{agg\Delta T}$ を共に0としたときの関数値を直線で併記した。また、この直線からの偏位はパラメータ $f_{agg\Delta T}$ を用いた場合の方が著しい。このように、 γ_{SN} 窒化層成長過程における窒化速度定数 (k_{AM} および k_f) の Arrhenius・plotの上凸湾曲は、この層内の固溶窒素に対しCrN形成の傾向を考慮すれば、図7. 2、3および4の実験結果を現象論的速度論を拠り所にして説明できる。これはCr₂NとCrN形成傾向との間での窒素ポテンシャルのゆらぎを背景とした現象として見ることもできる[37]。さて、図2. 15, 16の Arrhenius・plotの上凸湾曲は窒化層成長の見掛け活性化エネルギーが外観上温度と共に小さくなるように現れている。しかし、図7. 7の解釈は、窒化層内の窒素原子が隣接格子に移動するには、温度が高くなると拡散の活性化自由エネルギー (ΔA)よりも余分なエネルギー (f_{agg}) を必要とすることであるので、むしろ、実質的な活性化自由エネルギーは温度と共に大きくなる(格子内ジャンプであるので活性化エンタルピー、 ΔH は一定)。また、図7. 2および3の673 K以上の $\xi^2 - t$ の関係はほぼ放物線則に従っていることが判るので、 k_f は拡散係数を含む定数である。このことから Arrhenius・plotの上凸湾曲は、Nb-H系合金において報告されているようなスピノーダル臨界温度直上における化学拡散係数の低下に注目して議論するほうが妥当であろう[38]。つまり k_f が窒素の化学拡散係数 D^* に影響されて変化すると考えれば

$$\xi^2 = \{k_f (\phi D^*)\} t \simeq \{2 D (\phi D^*)\} t \quad (7. 18)$$

が得られ、 D^* の温度依存性の問題として取扱うことができる。 ϕD^* は化学拡散定数の変化によって定まるパラメータ ($\phi D^* \leq 1$) で温度の関数である。 D はその温度における真の拡散係数である。

さて、 γ_{SN} 相は婁々述べてきたように著しい高濃度窒素固溶体であり、 $T \rightarrow T_c$ の際の、このような固溶体中の侵入型溶質原子の化学拡散の特徴的な振舞は以下のような取扱いが可能である[37]。

溶質 i の易動度を B_i 、濃度を x_i 、その化学ポテンシャルを μ_i とすれば、Fick の第1法則は次のように書下させる。

$$D^* = x_i B_i \left(d\mu_i / dx_i \right) \quad (7.19)$$

統計熱力学的取扱いをすれば、単位体積中で溶質が占めうる格子間位置の数を N 、溶質原子数を n とすると自由エネルギー (G) は

$$G = G_0 + n h + k_B T \ln \{ N! / n! (N - n)! \} \quad (7.20)$$

ここに、 k_B は Boltzmann 定数、 h は溶解熱である。溶質原子の化学ポテンシャルは

$$\mu = h_0 - u x + k_B T \ln (x / r - x) \quad (7.21)$$

で表せる。ここに x 、 r は n 、 N を単位体積中の母体原子数 N_0 との比として表したものである。 $u x$ は溶解熱が n に依存する場合の溶質原子間の相互作用を考慮した項である。臨界点では $d\mu / dx = 0$ 、 $d^2 \mu / dx^2 = 0$ の条件から

$$x_c = r / 2, \quad T_c = u r / 4 k_B$$

これらを (7.21) 式に代入して x で微分し、整理すると

$$x (d\mu / dx) = k_B [(r / r - x) T - (4 x / r) T_c] \quad (7.22)$$

(7.21) 式とから

$$D^* = k_B B [(r / r - x) T - (4 x / r) T_c] \quad (7.23)$$

が誘導される。面心立方格子に窒素が固溶している場合は $r = 1$ であるので、

$$D^* = k_B B [(1 / 1 - x) T - 4 x T_c] \quad (7.24)$$

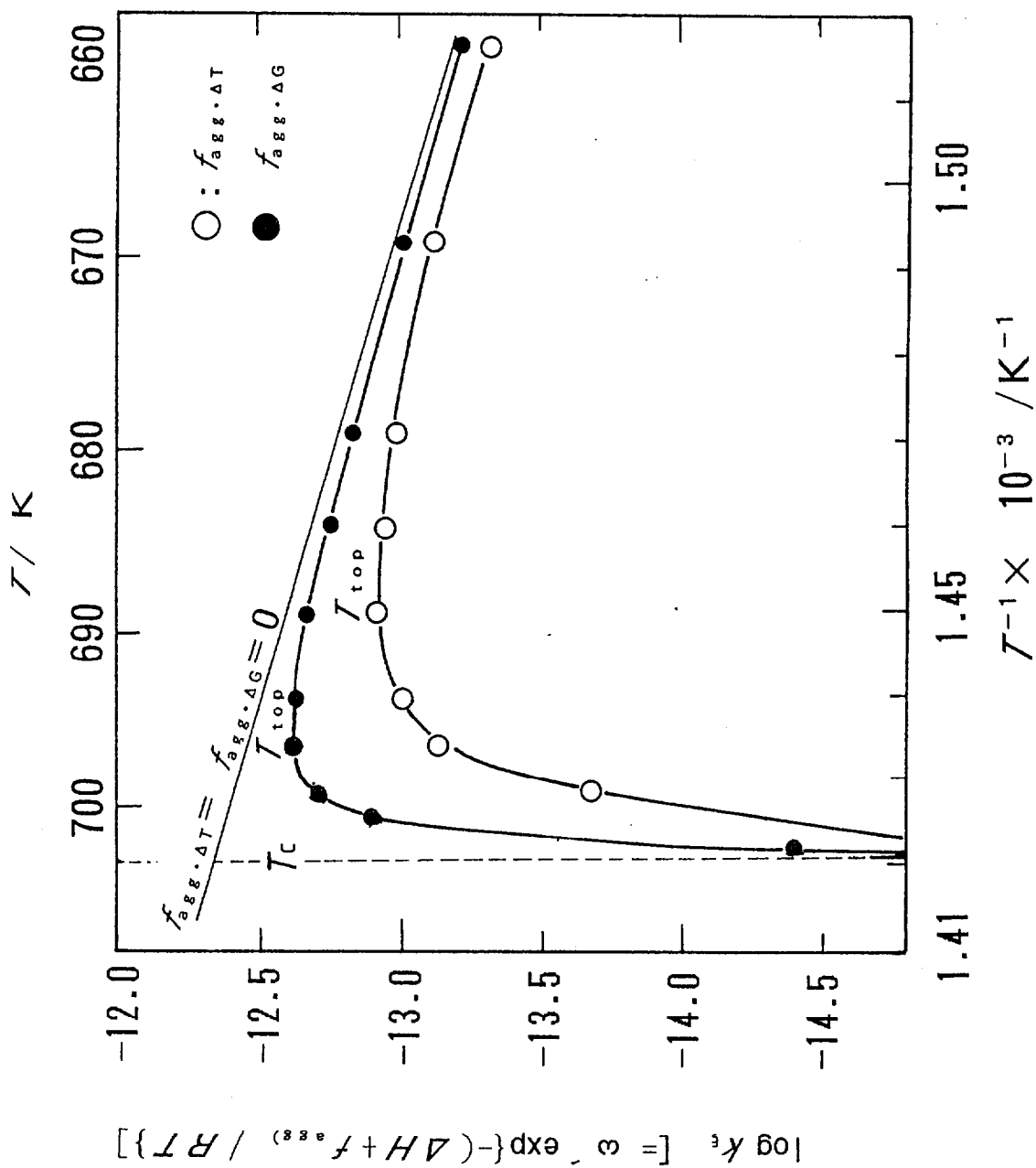


図7. 8 Cr·N_xクラスター凝集力 ($f_{agg\Delta G}$ 、 $f_{agg\Delta T}$) を考慮した K_E のArrhenius・plot.

稀薄溶液の場合、 $x \ll 1$ 、 $D^* = k_B B T$ となり、 D^* は真の拡散係数 D に等しくなる。 γ_{SN} 相の窒素濃度は極めて高く、著者の実験データでも 30 原子%前後の値も得ているので、今、 x が高くなり、 $(1/1-x) = 4x$ の場合を考える。簡単な計算の結果、 $x = 0.5$ となり、(7.24) 式は

$$D^* = 2 k_B B (T - T_c) \quad (7.25)$$

となり、 $T \rightarrow T_c$ 、 $D^* \rightarrow 0$ である。この化学拡散係数が γ_{SN} 窒化層の成長に影響を与えているとすれば、窒化温度が T_c に接近するに従って、(7.18) 式の窒化層厚さ δ は (ϕD^*) の影響を受け成長し難くなる。いま、(7.25) 式は、 $x = (n/N_0) = 0.5$ と置いた場合の関係であるが、この n の濃度を求めると $(n/n + N_0) \times 100 = 33.3 \dots$ となり、約 33.3 原子%となる。 γ_{SN} 相の窒素濃度は偶然にもこの値に近い。このことは (7.25) 式がこの系に対して意味を持つが、 γ_{SN} 相の場合、Nb-H 系と異なり T は低温側から T_c に接近するので、 $D^* = 2 k_B B (T_c - T)$ と置かねばならない。しかし、 $|T_c - T| = \Delta T$ と置けば両式は同等である。参考のため、Nb-H 系における水素の化学拡散係数の温度による変化を図 7.9 に示す [38]。真の拡散係数 D は異常を示さないが、 D^* は、臨界温度に近付くと急激かつ著しく小さくなり、平衡到達時間が何桁も長くなることが見出だされている。この現象は臨界点付近における “Critical slowing down” (臨界減速) の例である [39,40]。Nb-H 系はスピノーダル分解系であるが、 γ_{SN} 相はこの様な 2 元系ではない上、状態図もない。しかし、 γ_{SN} 相の熱質量分析、光学顕微鏡観察および X 線回折の結果から、 T_c を越えた温度から窒素ガス放出を伴って CrN と $\gamma' - (\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ の 2 相に分解 (変態) する。このような見地から、 γ_{SN} 相内の窒素原子も、温度が低温から T_c に接近するに従い、窒素の D^* が急激かつ著しく小さくなると考えられる。この臨界減速が、Arrhenius・plot の上凸湾曲をもたらしたと考えられる。ただし、 D^* そのものを k_f に対する比例定数として直接用いることは実験事実には照らして出来ない。つまり、 $T \rightarrow T_c$ ($T < T_c$)、 $D^* \rightarrow 0$ の条件を考えると γ_{SN} 窒化層厚さ δ は温度が高いほど薄くなり、 T_c において形成されなくなる理からである。このような見地から、 D^* の低下を (7.18) 式に示したように真の拡散係数 D に対する臨界減速パラメータ (ϕD^*) として取り扱うべきであろう。いずれにしても図 7.7 における CrN 生成傾向の凝集力 f_{agg} が強くなり $\Delta G^\ddagger$ に等しくなればエネルギー障壁左右 (正逆反応) の窒素原子のジャンプ頻度は等しくなる。この状態は一種の平衡状態である。Eyring はこの状態における速度定数を定義しているが実測は不可能に近い [33]。凝集力 f_{agg} をパラメータとした (7.15) 式から求めた k_f は図 7.8 に示した通り T_c に接近するとある温度で極大 (T_{top}) を呈した後急激な低下を示す。 T_{top} は $f_{\text{agg}} \Delta G$ を用いた場合約 698 K、 $f_{\text{agg}} \Delta T$ の場合は約 690 K である。 $T_c \sim 703$ K であるからそれぞれ過冷度が 5 度と 13 度にそれぞれ T_{top} があることになる。この温度より T_c に接近した場合、 k_f はドラスティックな低下するが、窒化層の成長や質量増加量の変化にどう反映されるかは、本研究の諸実験結果からは明瞭ではない。

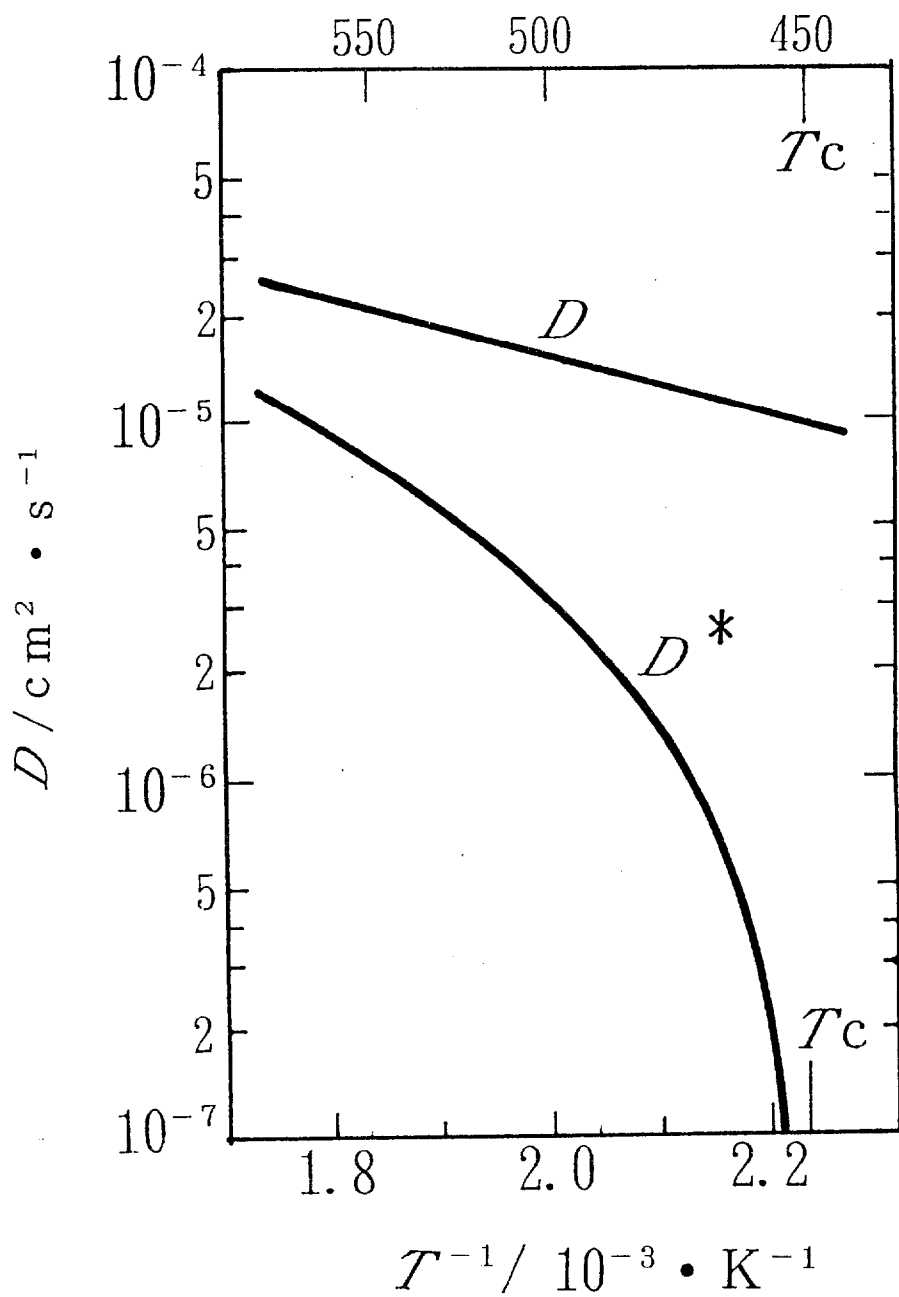


図 7. 9 $\text{NbH}_{0.34}$ 中の H 原子の拡散係数の Arrhenius・plot
 D : 真の拡散係数
 D^* 化学拡散係数

むしろ、図2. 15, 16に見られる通り、 T_c 以下、かなりの低温（約643 K）から窒化速度の臨界減速が認められているのみである[39]。（7. 15）式において、 ω' はエントロピー項を含み、この項は温度により変化しないとして図7. 8は描かれている。しかし、臨界減速が著しくなる T_c 直下（本実験の場合、 $T_c - T_{top}$ 間）では、溶質は著しく“ゆらぎ”ことは古典的核生成論および相転移理論の基本概念である[11, 39- 41]。また、熱平衡状態における“自然ゆらぎ”の確率、 P とエントロピー変化との間には Einstein の公式として次の関係が知られている[11]。

$$P \propto \exp(\Delta S / k_B), \quad \Delta S < 0 \quad (7. 26)$$

ここに ΔS は平衡からのエントロピーのずれであり、系が安定な場合はこの“ゆらぎ”はやがて消退する。この関係は非平衡定常状態に対してもそのまま当てまが、系が不安定な状態に極く接近した場合、事態は一変し“ゆらぎ”は増幅され巨視的水準にまで達する[11]。この場合（7. 26）式の関係はそのまま成り立たなくなるのであるが、“ゆらぎ”の確率、 P の増大と ΔS の増大との相対的關係は維持される筈である。例えば、 γ_{SM} 相がある臨界的状態（ T_c ）に接近した場合、固溶窒素の P の増大が発散的であるとすれば、対応する ΔS は定性的にそれ相応に増大するとした取扱いが許される。一方（7. 16）式において、 ΔS は右辺 $\omega' = \omega_0 \exp(\Delta S / R)$ の指数項に入っているので、 ΔS の増大は ω' の値を著しく高めるであろう。その結果、 k_f が T_{top} で極大をとった後、 $T_{top} - T_c$ 間においては ΔS の急増が凝集力 f_{agg} の増大に伴う $\exp\{-(\Delta H + f_{agg})/RT\}$ 項の低下を相殺すれば、実際には図7. 8のような急激な低下を被らない可能性がある。つまり、図7. 7に示した $\Delta A (= \Delta H - T\Delta S)$ は結晶格子で決まる一定の ΔH と f_{agg} 、さらに T_c 直下における固溶窒素の著しい濃度ゆらぎのため増大する活性化エントロピー ΔS の相対的影響下にあるものと考えれば、 T_c 以下の γ_{SM} 窒化層の成長機構を定性的にではあるが巨視的現象論の枠内で説明することができる。そうで無ければ $T_c - T_{top}$ 間において k_f の減少が観察される筈である。Nicolis と Prigogine は、（7. 26）式の関係为非平衡系に拡張し、系（今の場合、 γ_{SM} 相であり、他に Nb-H 固溶体系）に不安定性が生じた場合“ゆらぎ”が増幅され新しい状態（析出）へと移行することを示した[42]。この見地から、 T_c 直下における ΔS の増大が、 $T_c - T_{top}$ 間における k_f を著しく低下させることなく、その Arrhenius・plot を上凸に湾曲させる結果をもたらしたものと推論できる。

7. 4. 2 オーステナイト系ステンレス鋼種の $T_{c-Cr2N/CrN}$ 以下における窒化挙動 についての小括

$T_{c-Cr2N/CrN}$ 以下におけるオーステナイト系ステンレス鋼の窒化層成長挙動およびその成長速度定数の Arrhenius・plot の上凸湾曲現象を検討してきた。 γ_{SN} 相の性質および本章の実験結果と考察から、その要因を以下にまとめる。

1. $T_{c-Cr2N/CrN}$ 以下における窒化層の成長は極めて緩慢であり、その成長の温度依存性

は温度の上昇と共に低下する。

2. $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 以下のオーステナイト系ステンレス鋼中の固溶窒素は、Crとの化学親和力により固溶Cr原子の周囲にCrNの化学量論比以上の割合で引きつけられ、かつ窒素自体強力なオーステナイト安定化元素のため γ_{SN} 相が形成されると考えられる。この γ_{SN} 相は、 $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 以下で自由エネルギー的 (Stufen Regel) に、まず Cr_2N を析出する順序にあるが、この熱力学的駆動力は、 Cr_2N (6方晶) と母相との格子関係により粒内析出は抑制される。このためさらにStufen Regelが機能しCrN析出が阻止される。つまり γ_{SN} 相中で格子関係から Cr_2N の粒内析出が起きないためCrNも析出されず、著しい高窒素濃度にもかかわらず γ_{SN} 相自体窒化物フリーとして存在できると推定される。
3. 窒化速度定数 (k_s 、 $k_{\Delta M}$) の Arrhenius・plotの上凸湾曲は、 $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 以下の γ_{SN} 相が Cr_2N 、 CrN 両相それぞれの析出駆動力を同時に包含している事実、およびこれら窒化物の自由エネルギー差が $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ に近づくほど小さくなる事実に基づいている。これらが γ_{SN} 相中の窒素の化学拡散定数の臨界減速に関与し、 γ_{SN} 窒化層成長挙動に反映された現象と解釈される。これはCr原子中心の $Cr \cdot N_x$ クラスタを想定し、 $Cr \cdot N$ 間の凝集力 (f_{agg}) を熱活性過程の反応座標に導入することにより定性的かつ妥当な取扱が可能であることを示した。
4. 上の取扱では、 $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 直下の k_s は極端に小さくなる ($T \rightarrow T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 、 $k_s \rightarrow 0$) が、実験的には、 $T \rightarrow T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ で k_s および $k_{\Delta M}$ はある一定値に接近する傾向を示す。これは $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 接近による固溶窒素の化学拡散定数 (D^*) の低下を、 N のゆらぎが増大によるエントロピー生成 (ΔS_F) が相殺するためであると推論できる。

7. 5 Fe-11.5V-40Niオーステナイト合金の窒化

さて、 Cr_2N-CrN 系以外に、 $T-\Delta G^\circ$ 状態図上において T_C 持つ系は V_3N-VN 系がある。しかし、 $T_{C_{V_3N/VN}}$ (約2050 K) が著しく高いため $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ 直下における臨界減速は実験によって確かめることは出来ないが、Stufen Regelと格子関係がCrをVに置換えたFe-V-Ni系オーステナイト合金にも当てはまれば、 γ_{SN} 相に類似した窒化層形成と臨界減速的層成長挙動が観察されると期待される。この2点が認められれば $T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ に注目してオーステナイト系ステンレス鋼の変則的な窒化挙動を把握しようとした著者の意図が一般性をもって支持される。

以下この観点からFe-V-Niオーステナイト合金について

- i) γ_{SN} 窒化層が形成されるかどうか。
 - ii) 窒化層成長の温度依存性に臨界減速が観察されるどうか。
- の2点を確かめるため本実験を企てた。

7. 5. 1 実験方法

7. 5. 1. 1 合金の溶製と窒化処理

電解鉄 48. 5 %, 金属バナジウム板 11. 5 %, 金属ニッケル粒 40. 0 % の割合で全量約 50 グラムを秤量し、これをアルゴンアーク溶解法により 3 回溶解を繰返し、ボタン状インゴットを溶製した。表 7. 4 は原料金属の化学組成である。

表 7. 4 合金原料金属の化学組成 (質量 ppm, * Ni, Cr は %)

原料金属	元 素											
	C	S	P	Si	Mn	Cu	N	O	Al	Ni *	Cr *	Fe
電解鉄	29	36	<40	<50	50	<40	16	470	-	-	-	Bal
電解 Cr	40	270	20	10	-	1	290	4300	10	-	99.35	1400
Ni 粒	<100	3	-	-	-	1	-	-	-	>99.97	-	-

溶解に際して金属 Ti リボンを酸素ゲッターに用いた。このインゴットを 1423 K, 86. 4 k s (24 h r) 水素焼鈍後、中間焼きなましを挟み、冷間圧延により約 1 mm の板に加工した。この後 1373 K、3. 6 k 水素雰囲気中で加熱し 10 % 水酸化ナトリウム水溶液中に急冷し溶体化処理を施した。窒化試験片の作製と窒化処理は 2. 1. 1 と同様である。図 7. 10 は溶体化処理した合金の X 線回折図形である。この (400) 面からの回折線から求められる格子定数 a_0 は約 0. 362 nm である。因みに 60 % Fe - 40 % Ni 合金の文献上の a_0 は 0. 35956 nm である [43]。金属結合における原子半径が Fe、Ni より僅かに大きい V 固溶のため [44]、本実験に準備した供試鋼の格子定数が大きくなったと見られるが、供試材は SUS 304 鋼と同様に十分なオーステナイト相から成立っていることが分かった。この供試材を以後便宜上、11VNi 合金と呼ぶ。

7. 5. 2 実験結果および考察

7. 5. 2. 1 光学顕微鏡組織

図 7. 11 (a) - (f) に、873 K - 1183 K の各温度で 10. 8 k s 窒化した 11VNi 合金の窒化層の光学顕微鏡組織写真を示した。腐食液は SUS 304 鋼の場合と同様のマーブル試薬である。同図 (a) は 873 K 窒化の組織である。この温度は、 T_{MAX} に相当し、SUS 304 鋼は明らかな窒化促進を示すが、11VNi 合金では外観上、 $T_{C-Cr2N/CrN}$ 以下の γ_{SN} 窒化層に酷似した組織を呈している。さらに、同図 (a) - (f) の窒化層の検鏡からは粒内析出は認め難い。また、注目される点は、1023 K の窒化層組織 (c) の表面の鋭い割れと剥離欠落、ならびにこれから生じたクラックの直線的な内部への進展である。この割れは同図 (b) および (d) には認められないので、この温度付近にこの合金の窒化層形成過程に特別な条件、例えば窒素溶解速度と固溶窒素の拡散のバランスから来る固溶窒素濃度の過剰性による圧縮応力の増加が割れを誘発する可

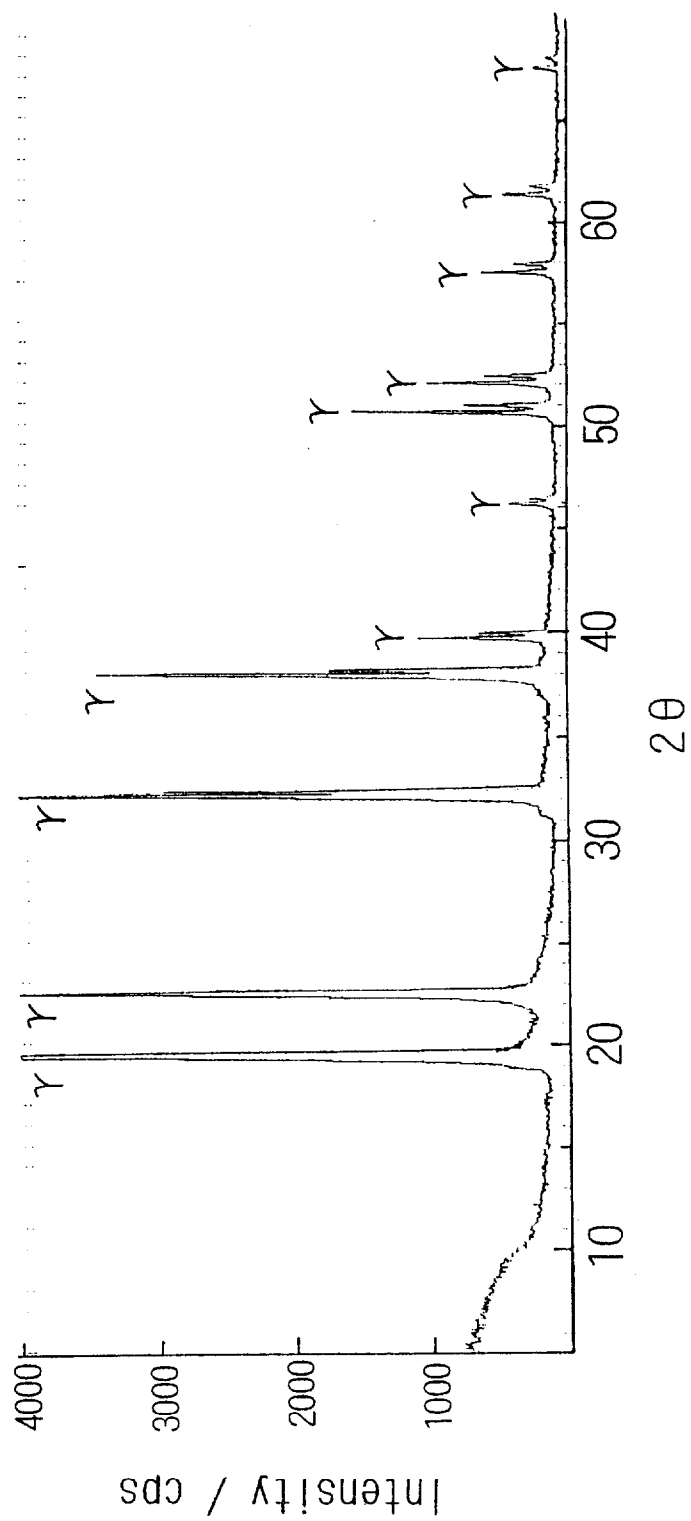


図7. 10 溶体化した11VNi合金からのX線回折図形

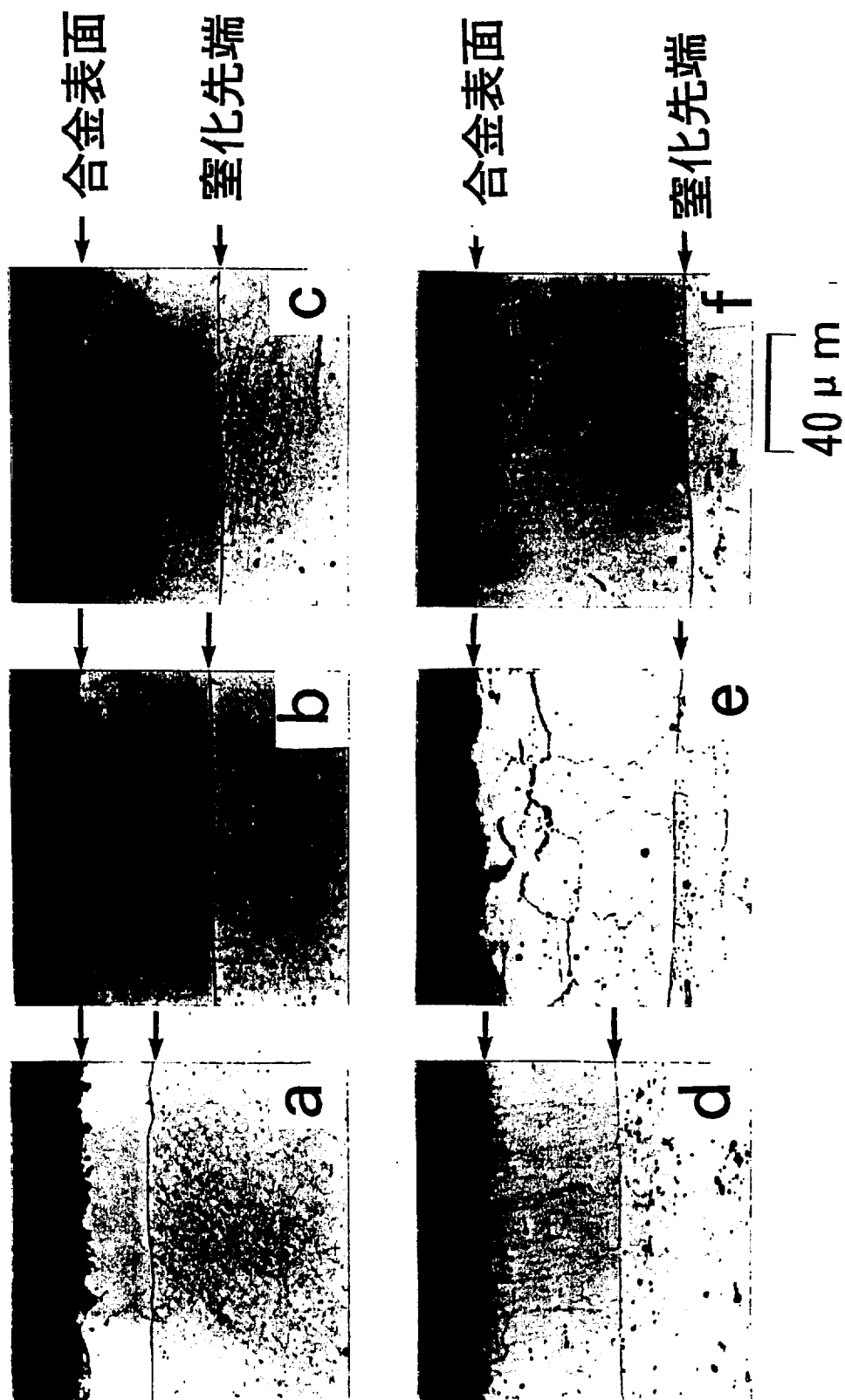


図7. 11, 11VNi合金の酸化層組織 (NH₃ ガス酸化)

酸化温度 ; a : 873K, b : 973K, c : 1023K,

d : 1073K, e : 1103K, f : 1183K..

酸化時間 ; 10.8ks

能性がある。また、同図（e）の1103 K窒化の組織には特徴的に波打った粒界析出が出現し、表面近くでも明らかな析出が認められる。またこの特異な粒界は窒化層 / 母相界面を通じて母相内部にまで連続している様子も認められる。しかし、この上下の1073 Kと1183 K窒化の組織（d）と（f）にはこの波打った粒界は明白には認めがたい。

以上、窒化層組織の特徴および腐食液に対する地金との対比などから、 γ_{SN} 相と最も類似しているのは873 Kの窒化層である。つまり、873 Kおよびこれ以下の温度で形成された窒化層のX線回折による γ_{SN} 相と同等の相の検討および臨界減速的な窒化挙動の確認が、オーステナイト系ステンレス鋼種と11VN i合金の窒化挙動の類似性を確かめるための鍵である。以下はこれらについての検討である。

7. 5. 2. 2 窒化層厚さと温度の関係

図7. 12は、11VN i合金をNH₃気流中で各温度、一定時間（10. 8 k s）窒化した場合の窒化層厚さ（ ξ ）と温度の関係である。低温域（673 – 873 K）での ξ は温度に対してやや指数関数的な増加傾向を呈し、一般的な反応速度則にしたがっていると認められるが、873 – 1373 Kの間ではこの速度則に反し、窒化層の成長は温度上昇と共に明らかな減速傾向を呈した。言わば、約873 Kに $d\xi/dT$ の変曲点が存在し、窒化過程の変化を暗示させる。これはまた、1023 K窒化の窒化層の特徴ある割れに関連する可能性もある。この変曲点以上の温度においてはSUS304および310鋼の低温窒化層の臨界減速と同傾向の挙動が観察された。

ところで、窒化温度が高くなるとNH₃の解離度がきわめて高くなり[45]、合金表面に吸着する窒素原子（N_{ad}）と固溶窒素（N）間の吸脱着 / 固溶平衡も変化し脱着窒素分子は増加するであろうが、オーステナイト中の窒素固溶量は温度と共に減少する[46, 47]。一方、溶解した窒素の拡散速度は逆に飛躍的に速くなるはずである[47]。つまり、図7. 11に示した各温度の窒化層成長の温度依存性は指数関数的増大傾向を呈すると見るのが普通である。この見地に立てば、図7. 12の873 K以上の ξ の臨界減速的な温度依存性に対しては特別な要因を考慮すべきである。

さて、参考のため、図7. 13にフェライト系ステンレス鋼のSUS410および430鋼を各温度で3. 6 k s窒化した場合の ξ と T との関係を示した。1073 K以上における窒化層厚さの急減は合金母相のオーステナイト化の結果であろうが、1023 K以下の窒化層成長の温度依存性は、約873 Kに屈曲点（ T_B ）が観察されるものの、その上下の温度ではArrhenius則が当てはまる傾向にある（この T_B が T_{MAX} に良く一致している点興味ある現象である）。この様にFe – 高Cr系合金の窒化には通常は速度則が当てはまるにも拘らず、全く同じ条件下で窒化したオーステナイト相の11VN i合金が、ほぼ同一の温度範囲（873 – 1373 K）において逆の窒化層成長挙動を呈したのである。つまり、図7. 12の11VN i合金の窒化挙動は高温窒化による合金表面の吸着窒素原子の減少（脱着窒素分子の増加）と無関係であり、むしろ合金組成と相構造が要因であることを図7. 13は支えている。この様な見地から、11VN i合金の臨界減速も、図7. 7の反応座標モデルに基づくV・N_x系クラスターの凝集力を考えることで説明が

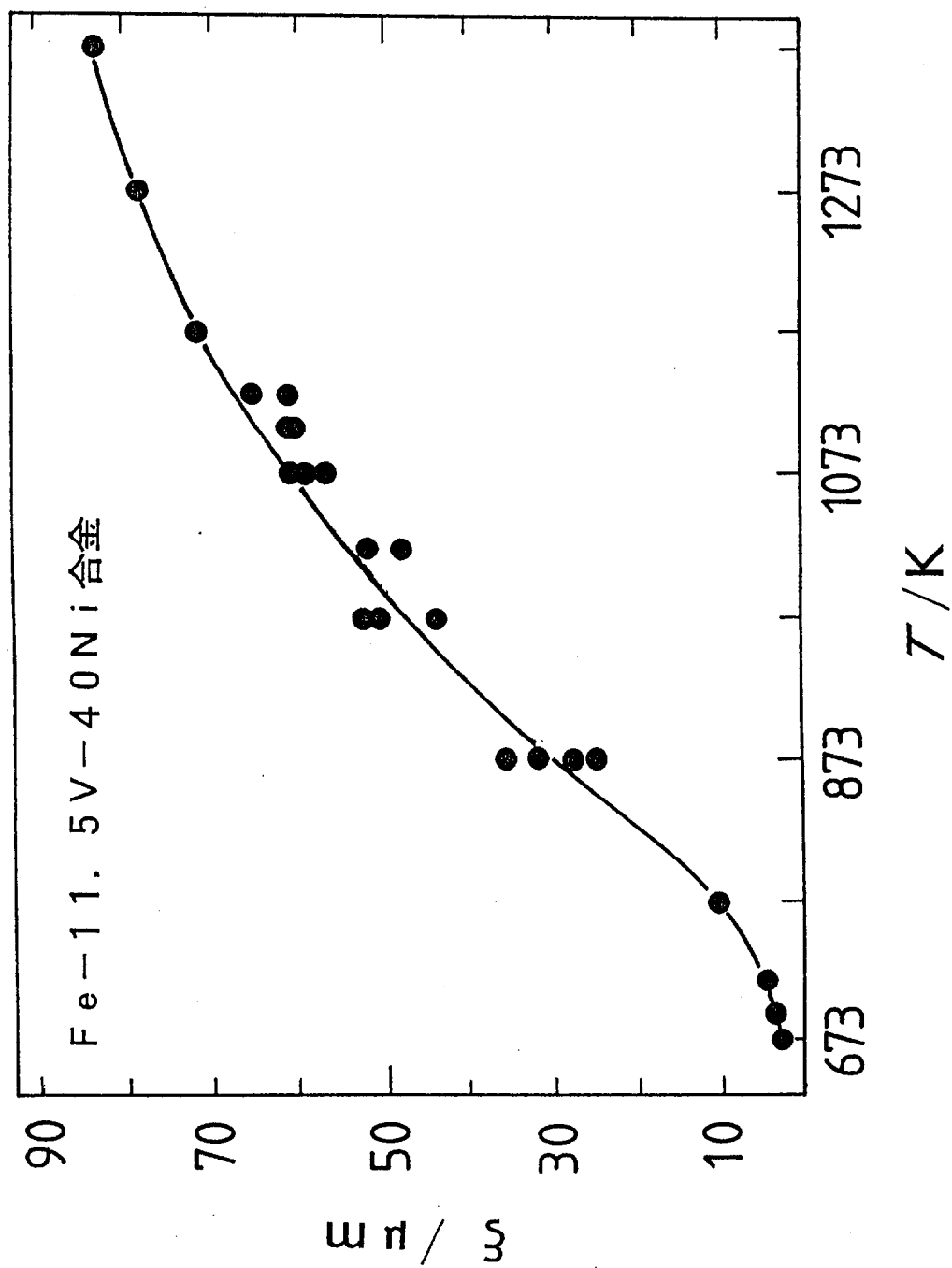


図7.12 窒化層厚さと窒化時間の関係
窒化時間 10.8 ks 一定

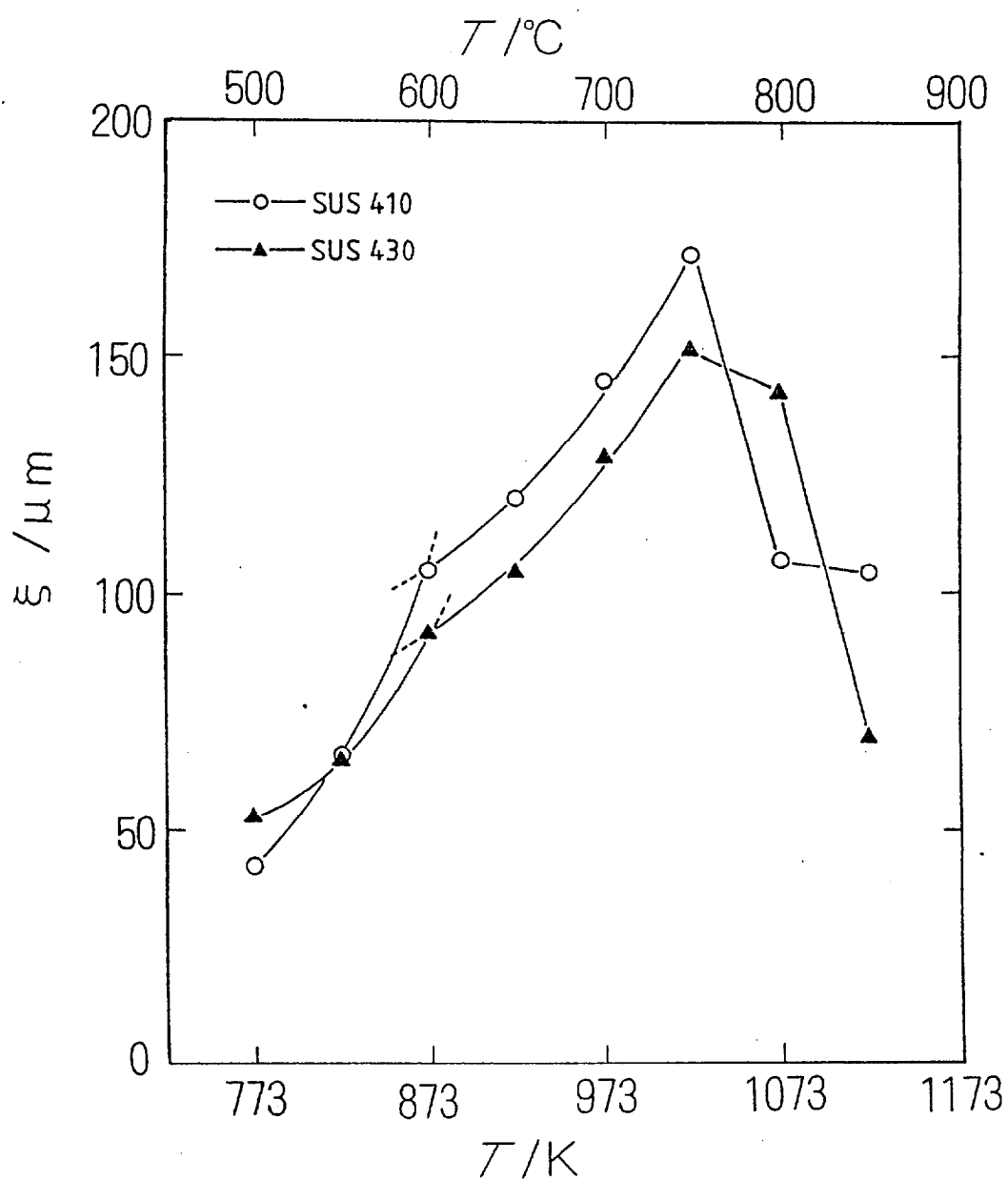


図7. 13 SUS410および430フェライト系ステンレス鋼の
窒化層形成厚さの温度依存性 (NH_3 ガス窒化)
窒化時間; 3.6ks 一定

つく。図7. 1に示したごとくV窒化物の生成自由エネルギーはCr窒化物に較べて著しく負である。さらにV₃N—VN間の生成自由エネルギー差も幅広い。この様なことからV・N_x間の凝集力 $f_{agg. V \cdot N}$ は、Cr・N_x間の凝集力 $f_{agg. Cr \cdot N}$ に比べてはるかに強いと考えてよい。つまり、V・N_x系クラスターの $f_{agg. V \cdot N}$ は、 $T \gg T_{C V_3N/VN}$ の場合でもかなり大きな値を取るとすれば、その温度域（ $T_{C V_3N/VN}$ からかなり遠隔した低温）においても図7. 12のような臨界減速傾向が観察される可能性もある [11, 39]。ここに以下の各事項を窒化層成長の臨界減速の共通要因として挙げることができる。

- 1) T — $4G^\circ$ 状態図上において2種の窒化物の線図が交点（ T_c ）を持つ共通性。
- 2) 表7. 1に示したCr窒化物とV窒化物の結晶学上における類似性。
- 3) 高Vおよび高Crオーステナイト合金である共通性。
- 4) 各 T_c 以下の窒化の共通性。

7. 5. 2. 3 X線回折

図7. 14 (a) — (f) は11VN合金の窒化表面からのX線回折図形である（窒化温度723—1373 K、時間10. 8 ks）。723 K窒化の同図 (a) には、地金オーステナイト相の回折とそれらから低角度側にシフトした面心構造タイプの回折線群が観察される。この回折パターンはSUS304鋼の γ_{SN} 相からのものと極めて類似している。しかし、これらの回折線の内（200）面の回折線は1本として（111）、（220）および（311）各面からの回折は明らかに2本の回折線が重なっている。これら2重回折線の低角度側の 2θ 角から格子定数の指数付けをすると表7. 5を得る。

表7. 5 11. 7 V合金窒化表面からの回折線の指数付け（窒化温度723 K）

回折線	h k l	$\sin^2 \theta$	s = $(h^2 + k^2 + l^2)$	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$	a_0 /nm
1	1 1 1	0.02556	3	0.00852	0.384
2	2 0 0	0.03384	4	0.00846	0.385
3	2 2 0	0.06786	8	0.00848	0.385
4	3 1 1	0.09345	1 1	0.00849	0.385
5	2 2 2	0.1017	1 2	0.00847	0.385
6	4 0 0	0.1361	1 6	0.00850	0.384 ₆
7	3 3 1	0.1616	1 9	0.00850	0.384 ₆
8	4 2 0	0.1700	2 0	0.00850	0.384 ₆

λ ; Mo $K\alpha$ = 0.07093nm

この723 K窒化の窒化層は、図7. 11 (a) の検鏡組織をもとに推定するとCrの替わりにVが置き変わった構造ではあるが γ_{SN} 窒化層と判定できる。表7. 5はこの相が格子定数約0. 386 nmの面心構造と同定されたことを示している。窒化前のこの合金母

相の格子定数は約 0.362 nm であり、 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ のそれが約 0.3795 nm であるので、 11VNi 合金の γ_{SN} 相内には少なくとも 20 原子%以上の窒素が固溶していると考えられる。この値は SUS304 鋼の γ_{SN} 相の窒素濃度に比べればずっと低い値であるが、 11VNi 合金の Ni 含有量は SUS304 鋼の 4 倍以上のあるので γ_{SN} 相中の窒素濃度も低下したと推定される。また、この γ_{SN} 相の回折は 873 K 窒化の同図 (b) においても、弱いながらも明らかに認められ、かつ 2 重の回折傾向は消失している一方で、 VN 相の存在が観察されている。この現象から、 γ_{SN} 相は安丸、蒲地が指摘したように或る温度域において面心正方晶をとる可能性もある [48]。一方、 973 K 以上の回折図形からはこの γ_{SN} 相は認められなくなり、ややブロードなオーステナイトの回折と VN 相のみになる。このオーステナイト相の半値幅は温度が高くなると狭くなり、 VN 相も同様の傾向を示した。表 7. 6 に以上の窒化表面の X 線回折結果から同定された諸相を温度別に整理した。

表 7. 6 各窒化温度における窒化層構造の X 線による相同定

窒化温度 (K)	同定相				
	オーステナイト	γ_{SN}	$\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$	VN	V_3N
723	(w)	S	—	—	—
873	S	w	—	w	—
973	S	—	—	w	—
1073	S	—	—	w	—
1173	S	—	—	m	—
1273	S	—	—	S	—
1373	S	—	—	S	—

回折線の強さ：S；強、m；中、w；弱、—：未確認

表 7. 6 のように、 11VNi 合金の窒化表面からは SUS304 鋼の窒化層から検出された $\gamma' - (\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相も、また Cr_2N に相当する V_3N も検出されなかった。 γ_{SN} 相に関しては 723 K では極めて強い回折が認められ、かつその温度では VN 相は検出されてなかった。 873 K になると γ_{SN} 相の回折は弱まり、オーステナイト相の強い回折に交じり VN 相が検出された。 973 K 以上ではすべてオーステナイト相と VN 相だけになり、 VN 相の回折は温度とともに強くかつ鋭くなり歪みの少ない結晶の特徴を呈した。このオーステナイト相の格子定数は溶体化処理した場合とほとんど同程度であるが、回折ピークが拡大し不均一な歪みが認められる。以上は、窒化表面からの結果であるので、内部の構造に関しては詳らかでない。例えば 873 K 窒化の表面において観察された γ_{SN} 相が層内部にも存在しているかどうかは分からない。そこで 表面から 10 および $20 \mu\text{m}$ 研削した面の X 線回折図形を図 7. 15 (a), (b) に示した。 γ_{SN} 相はすでに表面下 $10 \mu\text{m}$ において検出されないことが分かる。つまりこの温度の窒化層内部は窒素を固溶して歪んだオーステナイト相に VN 相が分散した構造である。この VN 相が粒界析出した

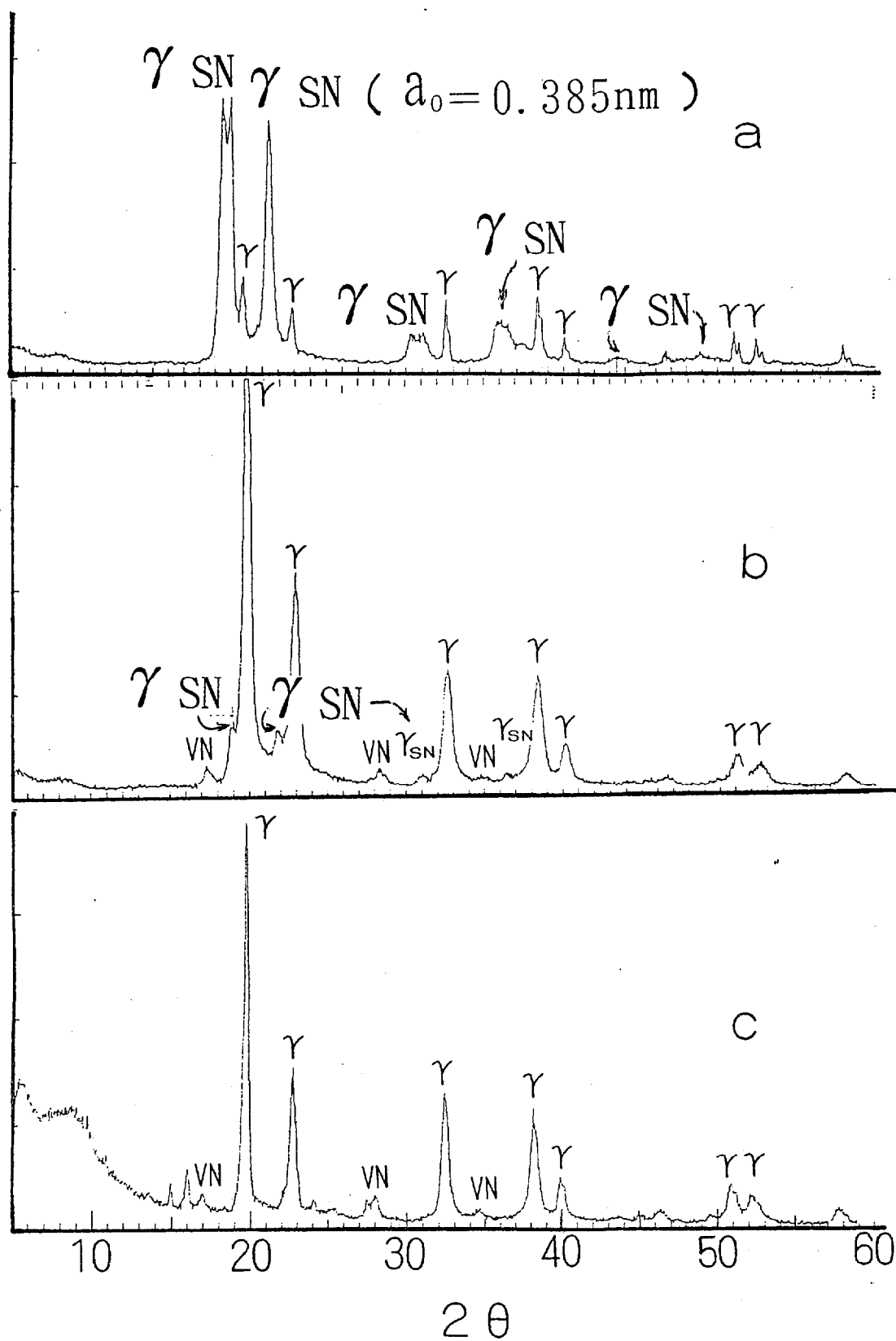


図7. 14 11VN i 合金の窒化表面からのX線回折図形
 窒化時間 : 10.8ks
 窒化温度 : a ; 723K, b ; 873K, c ; 973K.

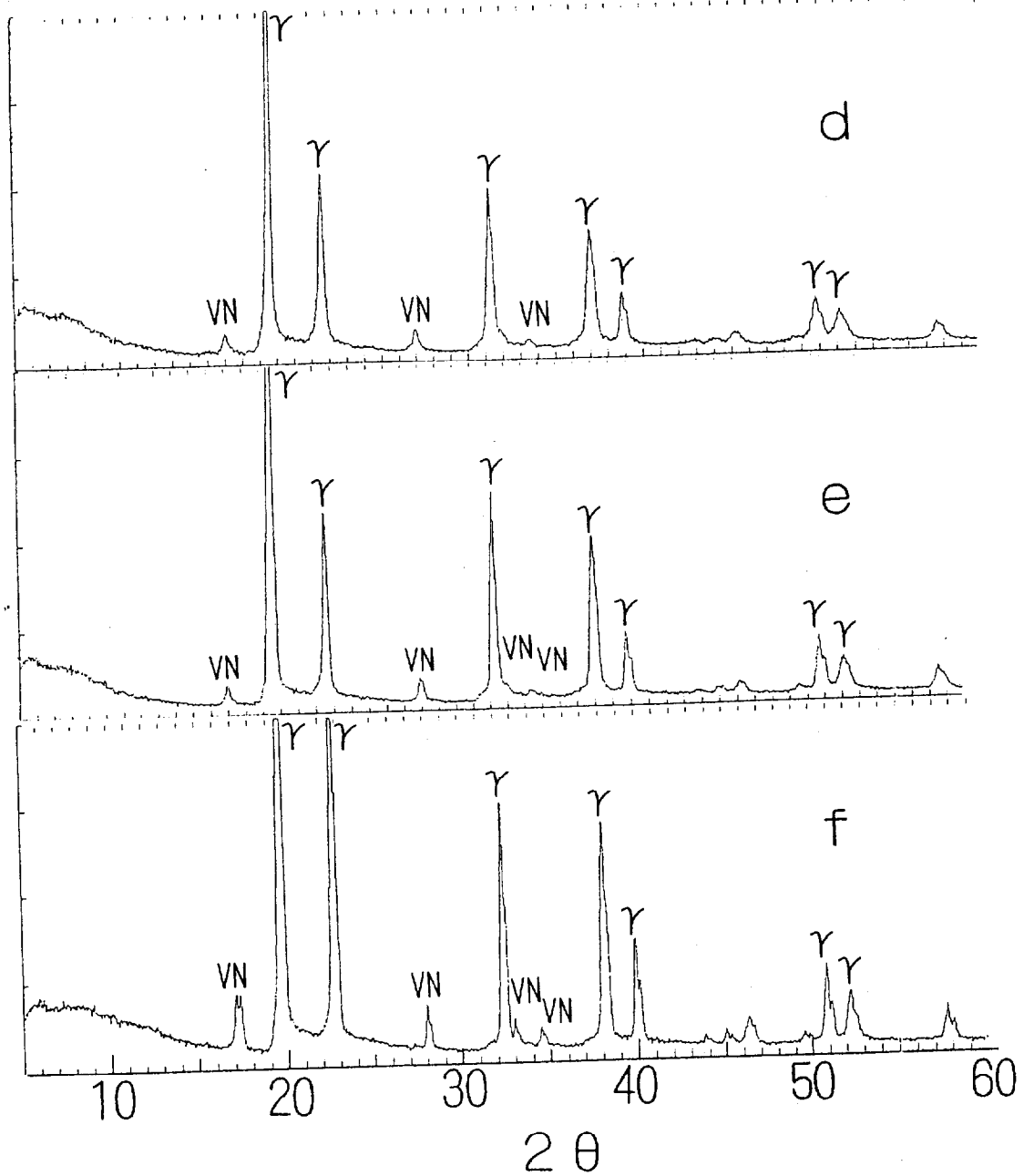


図7. 14 11VN i 合金の窒化表面からのX線回折図形
 窒化時間：10.8ks
 窒化温度：d；1073K, e；1173K, f；1273K.

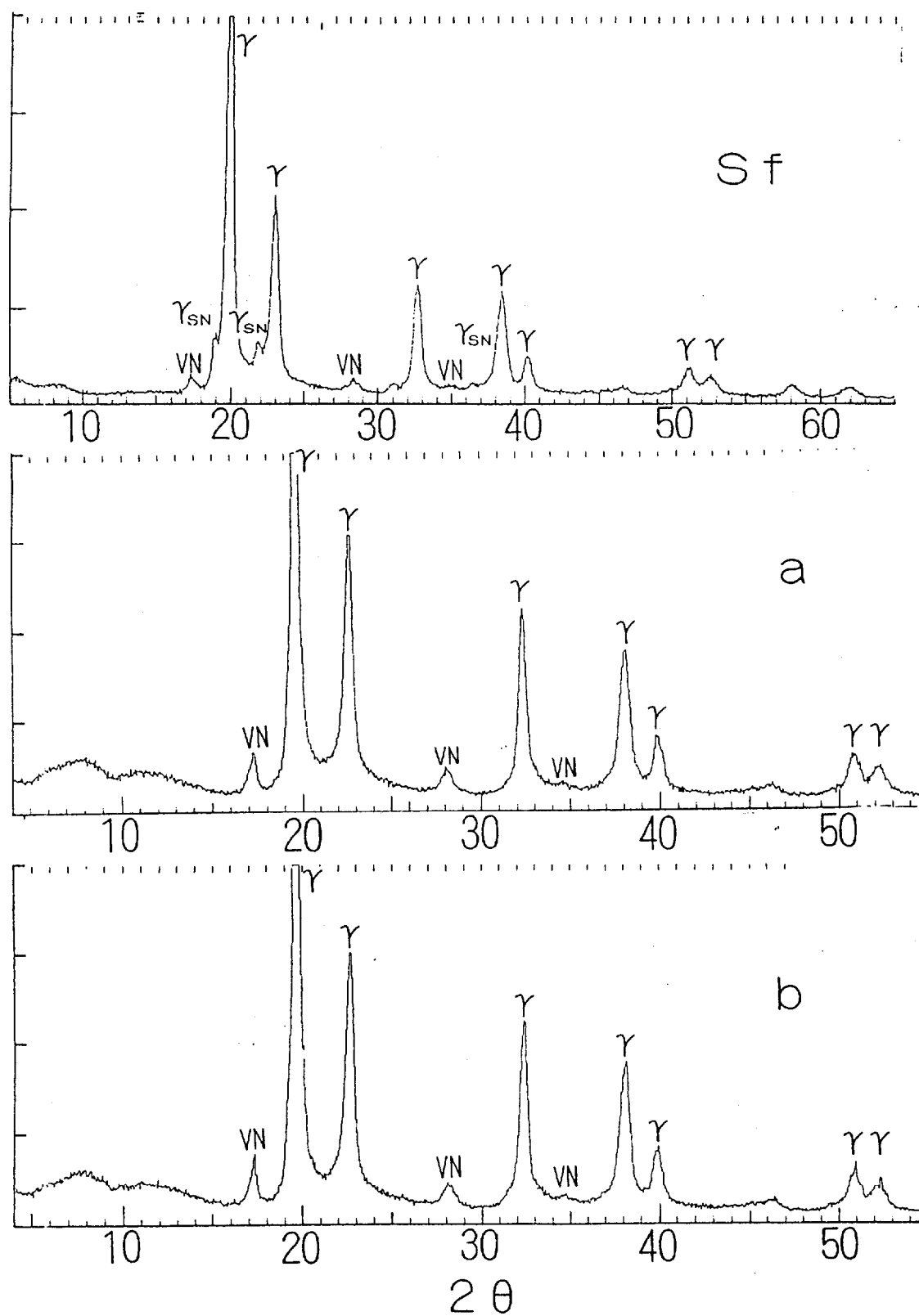


図7. 15 11VNi合金の窒化表面および内部からの
X線回折図形
窒化温度：873K，窒化時間：10.8ks.
Sf;表面, a; 表面下10 μ m, b; 同20 μ m.

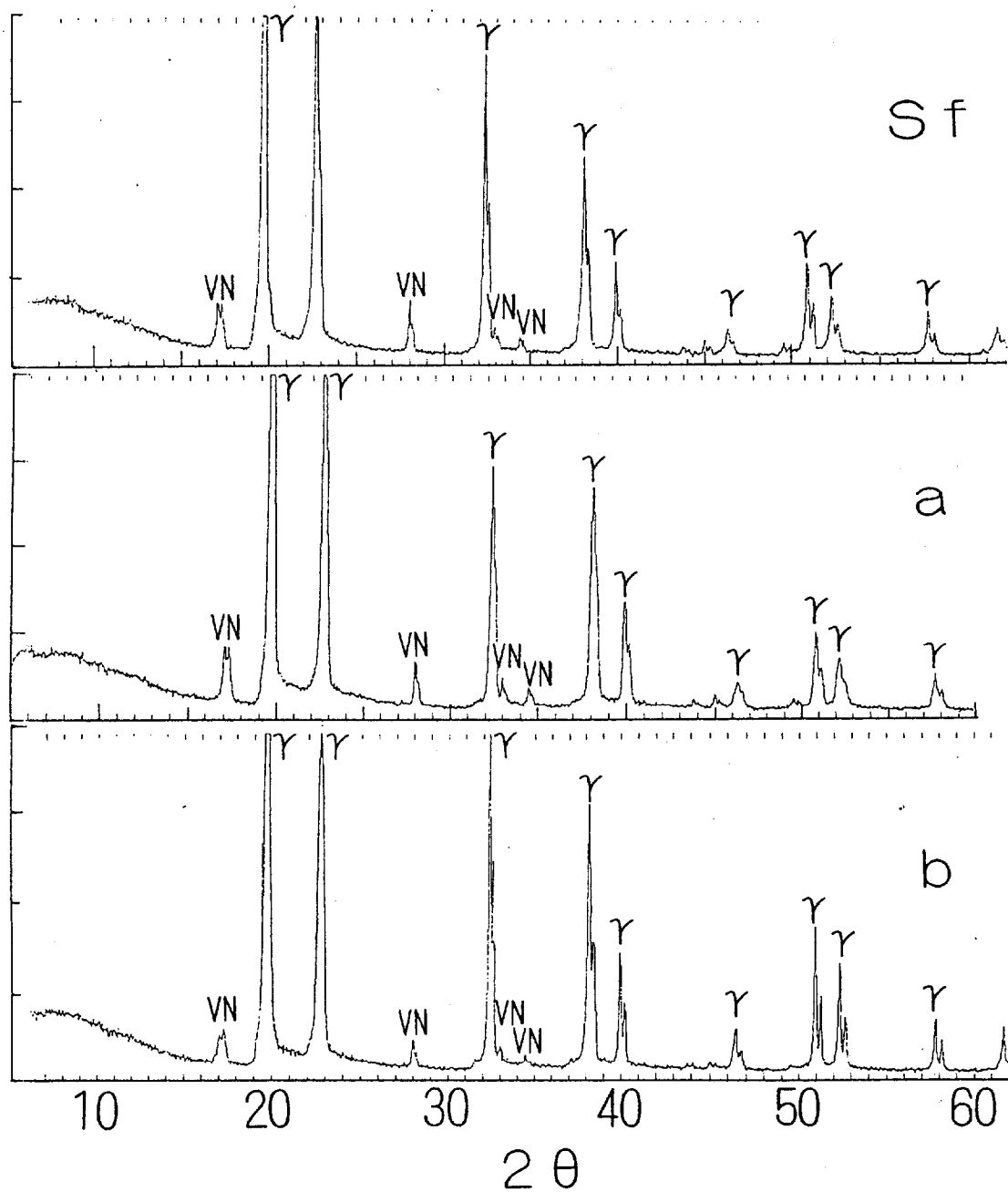


図7. 16 11VNi合金の窒化表面および内部からの
X線回折図形
窒化温度:1273K, 窒化時間:10.8ks.
Sf;表面, a; 表面下30 μm , b; 同70 μm .

ものか、粒内析出したものかはここでは定かではない。

図7. 16 (a), (b) は、比較的高温の1273 K窒化試片の表面下30および70 μm 研削面からの回折図形である。この温度の窒化層も873 K窒化の内部と本質的に変わらずオーステナイト相（回折ピークの拡大）にVN相が分散した構造である。ただ、VN相の回折が内部に行くにしたがって若干弱くなる傾向を示している。以上の観察結果をSUS304鋼の低温窒化層と比較してみると、SUS304鋼においては Cr_2N 相の形成が認められ、11VN i 合金からは、これに対応する V_3N 相は明らかに認められない。これは、例えば、11VN i 合金の粒界を拡散してきた窒素が、粒界に集まった V と結合し、そこに V_3N 相を生成すれば、さらにこの V_3N 相が周囲の固溶窒素と反応して、最終安定相のVNに変化した可能性もある。この場合 V_3N の粒内析出が無くても、結晶粒界反応にStufen Regelが当て嵌まってVNのみが検出される可能性の例である。つまり、次式のような反応が推定される。



もちろん、VN相の結晶粒内析出の可能性はあるが、上の例は、SUS304鋼の低温窒化層のX線回折結果および高Cr高Ni耐熱鋼中における Cr_2N 相（cph相）の粒内析出の困難性 [15-18]からの推定である。

7. 5. 3 Fe-11.5V-40Ni系合金の窒化挙動についての小括

以上、 $T_c \text{ V}_3\text{N}/\text{VN}$ 以下における11VN i 合金の窒化挙動を窒化層成長の温度依存性、光学顕微鏡組織およびX線回折による構造解析からSUS304鋼の低温窒化層成長挙動との比較を中心に見てきた。その結果次の4点で共通性が認められた。

1. 約873 K以上において窒化層成長の温度依存性は温度の上昇と共に低下する臨界減速挙動を示した。ただし、この温度以下では通常の反応速度則を満たす指数関数的な成長傾向を呈した。
2. 873 K窒化の11VN i 合金の窒化層はSUS304鋼の γ_{SN} 窒化層と極めて類似した外観組織（マープル腐食液に対する腐食性）を呈した。
3. 873 K以下の11VN i 合金の窒化表面のX線回折にから γ_{SN} 相と同等の相の形成が認められた。
4. 11VN i 合金には窒化促進の可能性は見出だせなかった。

以上の様に、 $T-G^\circ$ 状態図上において同一金属の2種の窒化物が T_c を持つという共通性が、その金属を高濃度で含むオーステナイト鋼種の T_c 以下の窒化挙動において類似性を示すこと、特に窒化層成長の臨界減速挙動にその特徴の一端が認められた。11VN i 合金には $T_c \text{ V}_3\text{N}/\text{VN}$ 以下の広い温度域でも窒化促進現象は全く認められなかった事

も、窒化促進に対する図2. 37の γ_{SN} モデルに照らして見直すと、このモデルを背後から支持する一般的な知見を与えている。

7. 6 まとめ

オーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度定数のArrhenius・plotが $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下で上凸に湾曲する現象を検討してきた。これは成長速度の温度依存性が温度上昇に伴い低下することであり、合金の造膜反応ではあまり例を見ない。その上、 $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以上においてはこれとは逆の著しい窒化促進が起きる。この様に、 $T_{C-Cr_2N/CrN}$ を中心とした上下温度における窒化挙動は興味深い。この様な見地から、まず $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下におけるオーステナイト系ステンレス鋼の窒化層挙動について、主に金属組織学に立脚した実験を行なった。その結果を基に、窒化先端での固溶Cr中心の窒素クラスター形成を考慮した反応座標モデルを呈して検討した。その後、 $T-A/G^\circ$ 状態図上に Cr_2N-CrN 系と同様に $T_{C-V_3N/VN}$ をもつ V_3N-VN 系に注目してこの $T_{C-V_3N/VN}$ 以下における $Fe-V-Ni$ 系オーステナイト合金の窒化挙動を検討し、 $SUS304$ 鋼と比較した。

以下、本章で得られた諸知見と内容をまとめると次の通りである。

1. $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下の低温における $SUS304$ および 310 鋼の窒化層成長の温度依存性は、低温側からこの T_C に接近するほど低下すること（臨界減速）が確かめられた。この温度域の窒化層は γ_{SN} 相により形成されているが、 γ_{SN} 相と同等の相が $T_{C-V_3N/VN}$ 以下の約 873 K で窒化した $Fe-11.5V-40Ni$ 系オーステナイト合金にも認められた。しかし、この温度以上では $T_{C-V_3N/VN}$ 以下とはいえ γ_{SN} 相は検出されなかった。
2. $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下において、著しい高窒素濃度にもかかわらず窒化物フリーの γ_{SN} 相が形成される原因は、 γ_{SN} 母相（面心構造）と Cr_2N （6方晶）の析出格子関係の不都合が熱力学的な析出傾向を抑止し、一方でStufen Regelが効き、 CrN も析出されないためである可能性が高い。
3. $Fe-11.5V-40Ni$ 系オーステナイト合金の窒化における臨界減速が認められたことから、 Cr 、 V 各窒化物の結晶系の類似、 $T-A/G^\circ$ 状態図上に T_C とが共通の窒化層成長パターンに関係していることが確認された。
4. オーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度定数（ k_{AM} 、 k_s ）のArrhenius・plotの上凸湾曲の原因は次のように考えられる。窒化温度が低温度側から $T_{C-Cr_2N/CrN}$ に接近すればするほど γ_{SN} 相中の固溶窒素は CrN 核生成傾向を強める。このためこの相中の $Cr \cdot N_x$ クラスターの $Cr \cdot N$ 間凝集力（ r_{CN} ）が強まり、窒化先端における母相側への窒素のジャンプ頻度が低下するためである。これは $T_{C-Cr_2N/CrN}$ 以下における窒素の化学拡散定数（ D^* ）の低下（臨界減速）であり、オーステナイト系ステンレス鋼のみならず、 $11VNi$ 合金の $T_{C-V_3N/VN}$ 以下の窒化挙動の原因でもある。
5. $T \rightarrow T_{C-Cr_2N/CrN}$ の極限において γ_{SN} 相中における固溶窒素の D^* がゼロとなる。

ならば $[(T/T_{C_{Cr_2N/CrN}}) = 1 \text{ で } D^* = 0]$ 、 T が T_C に接近するほど窒化層は薄くなり、 $T/T_{C_{Cr_2N/CrN}} = 1$ で形成されなくなる理であるが、実際はこの様なことはなく低下、むしろある一定の速度定数に漸近する傾向にある。この原因は、次のように推定される。

$T \rightarrow T_{C_{Cr_2N/CrN}}$ により固溶窒素の D^* は急速に小さくなるが、一方でその“ゆらぎ”が発散的に増大すれば、これがエントロピー生成 (ΔS_p) として Arrhenius 式のエントロピー項に寄与する。その結果、 $Cr \cdot N$ 間の凝集力 (f_{agg}) 強化による拡散の活性化自由エネルギーの増大による k_s の減少を相対的に補うことによると考えられる。すなわち

$$k_s = \omega^0 \exp \{(\Delta S + \Delta S_p) / R\} \exp \{-(\Delta H + f_{agg}) / RT\}$$

と記すことができ、 ΔS_p は k_s 増大に寄与し、 f_{agg} はその減殺に作用する。

文献

- [1] 河上 護、源馬国恭：日本金属学会講演および概要集 (1984, 10 月) pp441.
- [2] Lebrun, J-P., Michel, H., and Gantois, M., : Mém. Sci. Métall., 69 (1972) 727.
- [3] Lerner, R. M., : J. Iron Steel Inst., August (1972) 631.
- [4] 清岡鐘一、本間利彦：熱処理 14 (1974) 33.
- [5] Edenhofer, B., : Härte-Tech. Mitt., 30 (1975) H. 2 204.
- [6] 河上 護、源馬国恭：日本金属学会講演および概要集 (1975, 10 月) pp258.
- [7] Billon, B., and Hendry, A., : Surface Eng. 1 (1985) 114.
- [8] 源馬国恭、河上 護：日本金属学会誌 52 (1988) 701.
- [9] 幸田成康監修：合金の析出, 2, 3章 丸善 (1972).
- [10] 日本金属学会編：セミナーテキスト 合金の時効過程とその解釈 1-28頁, (1968).
- [11] Glansdorff, P., and Prigogine, I., : 構造. 安定性. ゆらぎ—その熱力学的理論, みすず書房, 松本 元 竹山協三訳 (1977), pp35-37
- [12] Kubaschewski, O., Evans, E. L., and Alcock, C. B.: in “Metallurgical Thermochemistry” The Parpress. England (1967).
- [13] GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, VANADIUM TEIL-B LIEFERUNG 1, 1967 pp167-173. VERLAG CHEMIE • GMBH • WEINHEIM/BERGSTR.
- [14] Pankratz, L. B., Stuve, J. M., Poppleton, H. O., Oden, L. L. and Mah, Alla, D., : BuMines RI 7585/1971, U. S. Department of the Interior. Washington.
- [15] 谷野 満：日本金属学会会報、11 (1971), 203.
- [16] 脇田三郎、菊池 実、田中良平：鉄と鋼 61 (1975), 2418.
- [17] 菊池 実、関田貴司、脇田三郎、田中良平：鉄と鋼 62 (1976) 981.
- [18] 菊池 実、関田貴司、脇田三郎、田中良平：鉄と鋼 64 (1978) 440.
- [19] Ostwald, W., : Z. Phys. Chem., 22 (1897), 289.
- [20] Cahn, J. W., : in “Rapid Solidification Processing, Principles and Technology II” Claistor's Publishing. Division, (1970), pp24.

- [21] Gemma, K., Kawakami, M., Kobayashi, C., Itoh, N., and Tomida, M., : J. Mat. Sci., 25 (1990) 4555.
- [22] Darken, L. S., : in Proceedings of Symposium, the National Physical Laboratory of The Physical Chemistry "Metallic Solutions and Intermetallic Compounds", (1958), pp88
- [23] Hannula, S-P., Nenonen, P., and Molarius, J., : in "high nitrogen steels" Proc. inter. conf., edited by J HOCT and A HENDRY at Lille, France on May 18-20 1988. Published in 1989 by Inst. Metal London.
- [24] Jack, K. H., : Heat treatment '78.
- [25] Hull, F. C., Colton R. A., and Mehl R. F., : Trans. AIME 150 ((1942) 185.
- [26] Zener, C., : Trans. AIME 167 (1946) 550.
- [27] Frye, J. H., Stansbury, E. E., and McElroy, D. L., : Trans. AIME 197 (1953) 219.
7 - 2 6
- [28] Mehl, R. F., and Hagel, W. C., ; in "Progress in Metal Physics", Vol. 6, (1956) pp74.
- [29] Machlin, E. S., : Trans. AIME 197 (1953) 437.
- [30] Hagel, W. C., Pound, G. M., and Mehl, R. F., : Acta Met., 4 (1956), 37.
- [31] 日本金属学会編 転位論 -その金属学への応用-、丸善、(1971)、pp265-266.
- [32] Glasstone, S., Laidler, K., and Eyring, H., : 著 絶対反応速度論、吉岡書店 長谷川繁夫、平井西夫、後藤春雄訳, pp184-191, (1964) .
- [33] Laidler, K. J., 著: 化学反応速度論 I, 産業図書, 高石哲男訳, pp63, (1965)..
- [34] Mott, N. F., : Proc. Phys. Soc., 60 (1948) 391.
- [35] Turnbull, D., : J. Metals, 3 (1961), 331.
- [36] Grieveson, P., and Turkdogan, E. T., : Trans. AIME. 230 (1964), 407.
- [37] 深井 有, 著 : 拡散現象の物理、朝倉書店、(1988) pp11-21.
- [38] Tretrkowski, J., Völkl J., Alefeld, G., : Z. Physik B 28 (1977) 259-
- [39] Gebhald, W., und Krey, U., 著: 相転移と臨界現象、吉岡書店、好村滋洋訳 pp186-190. (1992).
- [40] 幸田成康著 金属物理学序論, コロナ社、(1964), pp412-414.
- [41] Nicolis, G., and Prigogine, I., 著 : 散逸構造、小島陽之助、相沢洋二、訳 岩波書店 pp219-224. (1980)
- [42] A S T Mカード、23-297.
- [43] 河上益夫著: 金属材料理工学 (上) 鳳山社 pp29.
- [44] 千谷利三著: 無機化学 (中)、産業図書、pp618.
- [45] 盛 利貞、一瀬英爾 : 日本金属学界誌 29 (1965), 1001.
- [46] 菊池 實、田中良平 ; 鉄と鋼, 討22, '83-A 85, (1983).
- [47] 今井勇之進編著: 鋼の物性と窒素、アグネ技術センター (1994) pp69.
- [48] 安丸尚樹、蒲地一嘉 : 日本金属学会誌 50 (1986) 362.

第8章 総括

1972年以来未解決の問題として残されてきたオーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動に、統一的な説明を与えるためその原因を追及してきた。この目的から、研究実験をまずCr窒化物の自由エネルギーに注目して行った。つまり、クロムの窒化物、 Cr_2N と CrN の各 ΔG° が温度約703 K (T_c)で交わる点に着目し、検討を重ねた。その結果、幾つかの新しい事実と共に高Crオーステナイト鋼種に共通する一般的な窒化特性を見いだすことができた。これらの結果を踏まえて変則的窒化挙動を見れば、従来多くの研究者が唱えてきた個別的原因を越えて、窒化促進現象を新しいモデルから取扱うことができ、更にこの見地から変則的窒化挙動を統一的に説明することができた。以下、各章および補遺章の順を追って内容を小括し、最後に全体を総括する。

第1章では、鉄鋼の窒化研究史略とオーステナイト系ステンレス鋼の窒化挙動に対する諸研究者の主張とその不備な点を紹介し、次いで、著者の着目点から最初に見出された実験結果、 T_c 上下における窒化速度の温度依存性が反転する現象を示した。この結果から、低温から高温にわたる窒化現象を統一的に説明し得る新しい窒化促進の仮説、高濃度窒素固溶体説 (γ_{SN} モデル) を着想し、その概略を述べた。

第2章では、 γ_{SN} モデルを提起するに足る諸実験事実の提示と検討をSUS304鋼の窒化を通して行い、以下の事実を見いだした。

- i) 窒化促進は T_c を越える温度で突然に起きる。
- ii) T_c 以下における窒化層成長の温度依存性が温度上昇と共に低下する (窒化速度の臨界減速)。
- iii) T_c 以下で形成される窒化層 (γ_{SN} 相) はマーブル試薬に対して地金より腐食され難い
- iv) γ_{SN} 相内には、検鏡、X線回折からは窒化物の析出は確認できない。
- v) γ_{SN} 相は窒素濃度28～33原子%の面心構造のFe-Cr-Ni-N系固溶体である。
- vi) γ_{SN} 窒化層のアノード分極特性は溶体化SUS304鋼に匹敵する
- vii) γ_{SN} 相は T_c 以上でも検出されるが、準安定的で、約723 Kを越すと γ_{SN} 相中に僅かな析出が起き、同時に窒化層の急な成長が始まる。
- viii) 窒化促進温度域 ($T_c \sim T_{\text{MAX}}$) の窒化表面からは準安定 γ_{SN} 、 CrN 、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ 相が認められた。
- ix) T_{MAX} を越えると窒化表面にオーステナイト相 (γ_{AUS}) が出現し、窒化促進は減殺される。
- x) $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移内の窒化表面は γ_{AUS} 、 CrN 、 $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ の3相が共存し、 T_{MIN} 以上で $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ は消滅し、窒化促進は終焉する。

- xi) $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移の開始温度は高Crオーステナイトステンレス鋼であれば鋼種に因らない独立性の現象である。

以上のような T_c を境にした γ_{SN} 相の安定性と不安定性、その諸特性の詳細な検討から、 T_c 以上における γ_{SN} 相の形成、 $\underline{\text{N}}^*$ 析出を伴う分解、 γ_{SN} 相再生のサイクルを前提とした独自の窒化促進仮説、 γ_{SN} モデルを提起した。第3-6章はこのモデル検証と傍証のための諸実験とその結果である。

第3章では、 γ_{SN} 相の分解と $\underline{\text{N}}^*$ 析出の検証を、窒化した SUS304 鋼箔の熱質量分析と熱分解発生ガスのガスクロマトグラフィにより行なった。その結果、熱分解は試料の昇温速度に因らず、約 673 K を境に起き、窒素放出による急激な質量減少を示した。しかし、 T_c 以下の 673 K 窒化試料は若干低い温度で分解した。また、熱質量分析前後の X 線回折から、773 K 窒化試料からも γ_{SN} 相が検出され、分析後、この相は CrN と $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 両相に変化したことが確かめられた。つまり γ_{SN} 相は T_c 以上に加熱されれば分解して窒素を析出することが分り、少なくとも、 γ_{SN} モデルの窒化促進要因の一つを検証することができた。

第4章では、窒化促進現象の直接的観察を企てた。オーステナイト組成の Fe-18Cr-9Ni 合金をアンバー上にめっきし窒化すれば、めっき層が γ_{SN} 相化し、 $\underline{\text{N}}^*$ の拡散が基板内へ波及し、その深さは無めっきアンバーの窒素浸透深さを凌ぐと予期した。この推定は検証され、773-873 K 間の窒化において、めっきアンバー基板中の窒素浸透深さは同時間処理の各無めっきアンバー中より明らかに深く浸透したことが確認された。この現象は同温、同一の結晶格子内を窒素が異なった速度で拡散した結果の現れであり、このめっき内に窒化促進機能が働き、 $\underline{\text{N}}^*$ が基板内に迅速に拡散浸透した結果に他ならない。これは窒化促進現象の直接の検証であり、 γ_{SN} モデルを強く支持する事実である。一方、比較のため試みた Fe-10Cr-10Ni 合金めっき層には、上のような窒化促進効果は認められなかった。この結果は新たな課題、窒化促進の Cr 濃度依存性を提起した。この Cr 濃度依存性を、 γ_{SN} 相が NH_3 の高窒素ポテンシャルに因り合金表面に常に形成維持される前提に立って考察した。協同現象からのアプローチ、また G. P. ゾーンの復元に基づく取扱い、このいずれから、Cr 濃度の高低が窒化促進現象に関係する結論が論理的に誘導された。これが第5章の実験を導いた。

第5章では、高Crオーステナイト鋼の Cr 濃度と窒化促進との関係を確かめた。Cr 濃度、7~19 質量%のオーステナイト鋼を窒化した結果、13%以下では、Cr 濃度の増加は窒化層厚さを減少させたが、16% Cr 合金では逆に急増した。19%では更に厚さを増した。この結果、13% Cr 以下では窒素が固溶 Cr に固定されながら進行する内部窒化機構であり、16%以上で窒化促進が機能することが初めて明らかになった。これは、13~16% Cr の間に両機構が転換する濃度があることを示唆した。このように高Cr高Niオーステナイト鋼の窒化はCr濃度により著しく変化することが見出ださ

れ、同時に窒化促進は、合金母相の相変態などに因るのではなく、鋼が高Cr高Niオーステナイト相であることが特別の要因であることが明確に示された。

第6章では、 γ_{SN} 相の再生を再窒化处理により検証した。また、 γ_{SN} 相残存の有無と窒化促進との関係を検討した。その結果 安定、準安定を問わず γ_{SN} 相が残存する窒化層は、再窒化後も直ちに継続して窒化促進を呈することが分かった。また、 $T_{MAX-MIN}$ 間の窒化層は、潜伏後明らかな窒化促進を示し、 γ_{SN} 相の再生を示唆した。しかし、 T_{MIN} 以上で窒化し、 γ_{SN} 相が消滅した窒化層はこの徴候を示さなかった。このように、 γ_{SN} 相の残存が、再窒化の際にも窒化促進の継続を担うことが確かめられた。一方、潜伏後の窒化促進再開は、窒化表面に残存した $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ と CrN とから γ_{SN} 相が再生したことを暗示し、 γ_{SN} モデルの分解・再生サイクルを示唆した重要な事実である。

更に、S U A 3 0 4 鋼の再窒化における耐窒化性の問題も γ_{SN} 相の消失の見地から合理的に説明され、且つ、 γ_{SN} モデルを逆の立場から支持する現象であることが判明した。

以上、第3-6章の諸結果は、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化促進は、明らかに窒化層内を迅速に拡散する窒素原子($\underline{N}^*$)によることが現象論的に検証された。また、この窒化促進は、16%Cr以上の高Crオーステナイト鋼の特徴であることが初めて確かめられた。これらの総合から窒化促進機構に対する γ_{SN} モデルの根幹をなす仮定； γ_{SN} 相の生成→分解($\text{CrN} \cdot \gamma'-\text{M}_4\text{N}$ エンブリオ生成)→ γ_{SN} 再生($\text{CrN} \cdot \gamma'-\text{M}_4\text{N}$ エンブリオ再固溶)→ γ_{SN} 分解のサイクル説の妥当性が強く支持された。

第7章では、 $T_{C-Cr2N/CrN}$ 以下におけるS U S 3 0 4 鋼の窒化速度定数のArrhenius・plotの上凸湾曲（臨界減速）について検討した。この温度域は安定な γ_{SN} 相が形成され、360Ks窒化でも γ_{SN} 相は分解せず、窒化層厚さは40 μm 以下で成長は極めて遅いことが確かめられた。この実験結果から、臨界減速挙動に対してCr窒化物析出の熱力学的駆動力と $\underline{Cr} \cdot \underline{N}$ 間の凝集力(f_{agg})とをパラメーターとして導入し速度論的な考察を加え、Arrhenius・plotの上凸湾曲を定性的に説明した。また、同様の見地から、Cr窒化物と同様、 T_C を持つ V_3N-VN 系($T_{C-V_3N/VN}$ ；約2050K)に注目し、Fe-11.5V-40Ni系オーステナイト合金の窒化挙動を比較検討した。その結果、この合金も温度上昇と共に窒化層の温度依存性が低下する傾向にあることを認め、さらにその窒化層の検鏡、X線回折からS U S 3 0 4 鋼の γ_{SN} 相と同じ特徴を持つことが認められた。すなわち、それぞれの T_C は異なっても高Cr高Ni系および高V高Ni系両オーステナイト合金の T_C 以下の窒化挙動には共通性があることが確かめられ、オーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動を $T_{C-Cr2N/CrN}$ の存在に着目して統一的に理解する見地が支える結果を得た。

この様な T_C 以下におけるこれらの鋼の窒化速度の臨界減速に対し、 γ_{SN} 相中の $\underline{N}$ の化学拡散係数 D^* の低下と T_C 直下における $\underline{N}$ の揺らぎの増幅に基づく窒素拡散の活性化エントロピー増大を考慮して考察した結果、実験結果を支持する結論が得られた。

以上、SUS304鋼を始めとするオーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動を統べる合金としての素因はわずか次の2点に過ぎない；

- 1) オーステナイト合金であること、
- 2) Cr濃度が約16質量%以上であること。

この事は、オーステナイト安定化元素がNiでなくとも、例えばFe-16Cr-M系合金（Mはオーステナイト安定化元素）がオーステナイト相であれば、同様の窒化挙動を呈することを示唆している。この観点は従来の枠を一步進めた見地である。

補遺I章は、この予見に立った実験を行ったものである。その結果、Mn, PtをMとした合金および2相ステンレス鋼もこの予見を裏打ちし、共通して一連の変則的窒化挙動を示した。これは、この窒化挙動がステンレス鋼のみのものでなく、高Crオーステナイト合金の一般的特性であることが初めて示された結果である。

補遺II章では 窒化層形成厚さに及ぼすNH₃分圧の影響を検討した。NH₃-H₂系混合ガスのNH₃分圧が窒化反応の放物線速度定数に著しく影響し、窒化層厚さはほぼNH₃分圧に比例することを見いだした。一方、NH₃-Ar系の場合、Arは単なるNH₃の希釈のみに働き、かえってNH₃の解離度を高め、NH₃-H₂系と異なった窒化作用を示した。

以上、各章の結果と知見を基に、本研究の内容を総括する。
従来多くの研究者によって原因が模索され、諸説が提起されてきたオーステナイト系ステンレス鋼の変則的窒化挙動に対し γ_{SN} モデルを適用すれば、低温（ T_c 以下）から高温（ T_{MIN} 以上）の広い温度範囲に亘りこれらの挙動を統一的に説明できることを実験によって確かめた。著者は、この説を支える根拠を $T_{c-Cr_{2N}/CrN}$ に置いて研究を着手した。この立場は、窒化の臨界減速（Arrhenius・plotの上凸湾曲）と促進という外見上相反する現象を、 $T_{c-Cr_{2N}/CrN}$ 上下における γ_{SN} 相形成とその分解とを介した仮説 γ_{SN} モデルにより相互に関連づけて説明をすることを得た。さらに、窒化促進が準安定 γ_{SN} 相の分解・再生サイクルに伴う迅速拡散窒素（ $\frac{N}{*}$ ）の絶間ない析出によって維持されることも実験的に確かめた。また、 $T_{MAX-MIN}$ 遷移は窒化表面下におけるオーステナイト相の出現と $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 相の消長とによる窒化促進の減殺の結果であることも明らかにした。つまり、 T_{MIN} 以上ではこの $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 相は形成されず、窒化層はCrNが析出分散したオーステナイト相によって構成されるようになり、窒化促進は完全に終焉すること。以上は最初、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化においてのみ観察される特別な現象とみて、その解明に着手したが、研究途上、これらは高Crオーステナイト合金であれば、そのオーステナイト安定化金属元素に因らないとの着想に至った。この見地から、高Cr高Mnならびに高Cr高Ptオーステナイト合金の窒化挙動を検討した結果、この着想の正しいことが確かめられた。

最後に変則的な窒化挙動に対する現象論的な要因を箇条書きに整理すると以下の通りである。

- (1) 高Crオーステナイト鋼^{*}であること。

- (2) オーステナイト安定化金属元素に因らないこと。
- (3) 約16質量%以上のCrを含有していること。
- (4) Cr_2N と CrN の T_c が約703Kにあること。
- (5) T_c 以下で γ_{SN} 相が形成されること。
- (6) γ_{SN} 相が著しい高窒素濃度(約33原子%N)であること。
- (7) T_c 以上で準安定 γ_{SN} 相(約33原子%N)が窒化表面に形成されること。
- (8) T_c 以上で準安定 γ_{SN} 相が CrN と $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ に分解し、同時に再生されること。
- (9) T_{MAX} 以上で窒化表面にオーステナイトが生じ窒化促進が減殺されること。
- (10) T_{MIN} 以上で窒化表面に $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ が消失し窒化促進が終焉すること。

* 2相ステンレス鋼でもその中のオーステナイトが窒化層成長促進を担い全く同様の窒化挙動を呈した。

以上10の要因の全体的な競合が変則的窒化挙動の背景である。また、諸実験結果から、 γ_{SN} モデル(図2, 37)の妥当性が支持され、窒化促進は γ_{SN} 相が分解する場合に起き、分解しない場合は臨界減速を呈することを総括として結論する。

謝 辞

本研究は、筆者が東海大学に奉職し、故河上益夫教授（東京工業大学名誉教授）の助手となり先生の薫陶を受けながら、浸炭、窒化などの表面改質工学の手ほどきを賜った経験が強い下敷きになり、まとめ上げることができた成果である。先ずは、長く不肖であった末席の弟子から、故河上先生に本論文を捧げ、感謝の念を新たに致します。また、河上研究室の総領弟子であった東海大学教授、故内田莊祐先生には本研究の着手後の論文について真情溢るる激励の書状をいただき、研究継続の強い励みになりました。ご冥福を祈りつつ感謝の意を強くしております。また、その後、河上研究室を引き継ぎました東海大学名誉教授 河上 護先生には、直接のご指導と共に研究環境を整え常に暖かくご支援いただきましたこと、深く感謝申し上げます。また河上研究室出身の東海大学の吉田 薫教授には研究遂行と有益な議論をいただき感謝致します。また多田政義助教授（現 S A S 理事）ならびに故百瀬 治助教授には平素激励をいただきましたことに感謝致します。また、本研究に携わって以来、研究の遂行、論文の投稿、実験の支援とアドバイスなどあらゆる面において小生の研究意欲を覚醒させてくれた東海大学 西 義武教授には厚く感謝致します。また、植田英之氏（現（株）日立製作所）には、 γ_{SN} 仮説立証のため最も重要な Fe-Cr-Ni 三元合金めっき技術の改良と実施に対して大きな力になりましたこと特に記し感謝の意を表します。

研究を進めるに当たり、熱質量分析装置を快く利用させていただいた東海大学教養学渡辺哲男教授に、また合金試料の溶解装置の快く利用させていただき、かつ助言を賜りました東海大学 太刀川恭治教授に感謝いたします。また、実験材料を快く提供していただいた東芝マテリアルズ販売株式会社の吉村素彦氏、日本冶金工業株式会社、日本金属工業株式会社ならびに昭和電工株式会社に厚く御礼申し上げます。

最後に、E P M A 分析については東海大学技師補宮本泰男氏に、X 線回折については西研究室の小栗和也氏を始めとする大学院生諸君に対して助力頂きましたことをここに感謝いたします。さらに末尾ながら、すでに社会人として活躍されている多くの卒業研究生諸氏の手助けにより本論文がなった事をここに記し感謝の意を表します。

補遺 I Fe-Cr-M (M=Ni, Mn, Pt) 系オーステナイト合金の窒化層 成長挙動

補 I. 1 緒 論

第2章および第7章で見てきた SUS 304、309 および 310 鋼の変則的な窒化挙動、即ち、 T_c 以下の γ_{SN} 窒化層の形成と Arrhenius・plot の上凸湾曲、 $T_c - T_{MAX}$ 間の窒化促進、 $T_{MAX-MIN}$ 遷移などは本論文の主題として前章までに詳しく検討した。これら諸変則的な挙動の内、窒化促進に関しては、合金中に約 16 質量%以上の Cr 濃度が必要であることを第5章において明らかにした。この様に、Ni は単なるオーステナイト化元素としての役でしかない。この見地に立てば、上に記した種々の窒化挙動は、Ni に代わる他のオーステナイト化元素を置き換えても観察されるはずである。例えば、Mn の他、鉄合金として著しい γ 域開放型の状態図を持つ周期表第8族の諸元素（ルテニウム、オスミウム、イリジウムおよび白金）を含む高 Cr オーステナイト合金がこれに相当する。そこで、これらの合金系にも同様の窒化挙動が観察されるならば、著者が提唱した図 2.37 の γ_{SN} モデルの妥当性が支持されるばかりでなく、より一般的な見地からこれらの現象を見直すことができる。鋼のオーステナイト安定化元素の内 Mn が窒素と最も親和力が強く数種の安定な窒化物 (Mn_4N , Mn_5N_2 , Mn_3N_2 , MnN) を形成する [1]。Ni は Ni_3N なる化学量論組成の化合物を持つが、この化合物の生成熱は極めて小さく ($0.83 \pm 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [2]、不安定で加熱によって容易に窒素ガスと金属とに分解してしまう。さらに周期表第8族の貴金属類は全く窒化物を形成しないことが知られている。例えば、Mn、Ni および Pt を含む合金において、これら元素と窒素との親和力も上の順番で弱まる。むしろ窒化温度域においては、fcc 結晶中に固溶した Ni と Pt は窒素に対し斥力として働くと考えたほうが妥当であろう。

本章においては、Fe-18Cr-8Ni 組成相当の Ni を Pt に置き換えたオーステナイト合金、Mn を主オーステナイト化元素とした鋼および2相ステンレス鋼の窒化挙動を、主に窒化層の光学顕微鏡組織とその層成長の温度依存性について比較検討する。2相ステンレス鋼は、窒化促進と $T_{MAX-MIN}$ 遷移が窒化層内の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態にある Lebrun *et al* 説 [3] の検証の意味がある。この鋼はフェライト地にオーステナイト相が分散しているものであり、このフェライト相は合金母相中において溶体化温度まで存在する。つまり、もし $\gamma - \alpha$ 変態説が正しければ、全窒化温度領域にわたり α 相中の窒素拡散が γ 相中のそれより優勢になり、 $T_{MAX-MIN}$ 遷移も窒化層成長促進現象も観察されないと考えられる。一方、同時に存在する γ 相はこの挙動に関係するから、これが全体の窒化過程にどの様に影響するかを見ることもできる。この様な見地から2相ステンレス鋼の窒化挙動は検討するに値する。

補 I. 2 実験方法

補 I. 2. 1 供試材とその調製

供試材として以下の4種類の合金、1; SUS304鋼(腐食試験用溶体化処理鋼板: SUS304-78, ステンレス協会頒布品)、2; 高Cr高Mnオーステナイト鋼(NASNM15M, 日本冶金工業株式会社供与品、NM15Mと呼ぶ)、3; 高Cr高Pt合金(溶解調製、15CrPtと呼ぶ)、4; SUS329J1鋼(2相ステンレス鋼、日本金属工業株式会社供与品)を用いた。15CrPtは次の手順で調製した。各元素の混合比を72Fe-18Cr-10Ni(SUS304鋼組成相当)の原子パーセントに準じて、電解鉄(純度99.27質量%)、電解クロム(純度99.35質量%)および金属白金(純度99.95質量%)をそれぞれ57:15:28の割合に約30グラムを秤量し、アルゴン雰囲気アーク溶解を3回繰り返して、ボタン状インゴットを得た。これを1373K、36時間の水素焼鈍後、厚さ約1mmに冷間圧延し、溶体化処理したものを試験片として用いた。表補I. 1に各供試材の化学組成を示した。15CrPtの溶体化処理後の表面からのX線回折図形を図補I. 1に示した。ほとんどがオーステナイト相のパターンを呈しているが極僅かながらフェライト相の混在も認められる。

表補 I. 1 供試材の化学組成 (質量%)

鋼種	元 素*											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	N	Pt
SUS304-78	0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.12	0.14	-	-	-
NASNM15M	0.081	0.74	14.36	0.032	0.002	4.38	16.88	0.06	0.05	0.34	0.309	-
15CrPt**	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	28
SUS329J1	0.014	0.46	0.95	0.023	0.002	4.56	24.79	1.80	0.13	-	-	-

*残りFe, **秤量組成(原子%換算, Fe;0.712%, Cr;0.191%, Pt;0.096%.となり
72Fe-18Cr-10Ni合金と同等のモル組成となる)

補 I. 2. 2 窒化処理

各合金をそれぞれ各温度において一定時間(18.0ks)の窒化処理を施したのち、光学顕微鏡組織、窒化層形成厚さおよびディフラクトメータによるX線回折図形を比較した。窒化処理方法は第2章以下と同一の方法である。

補 I. 3 実験結果

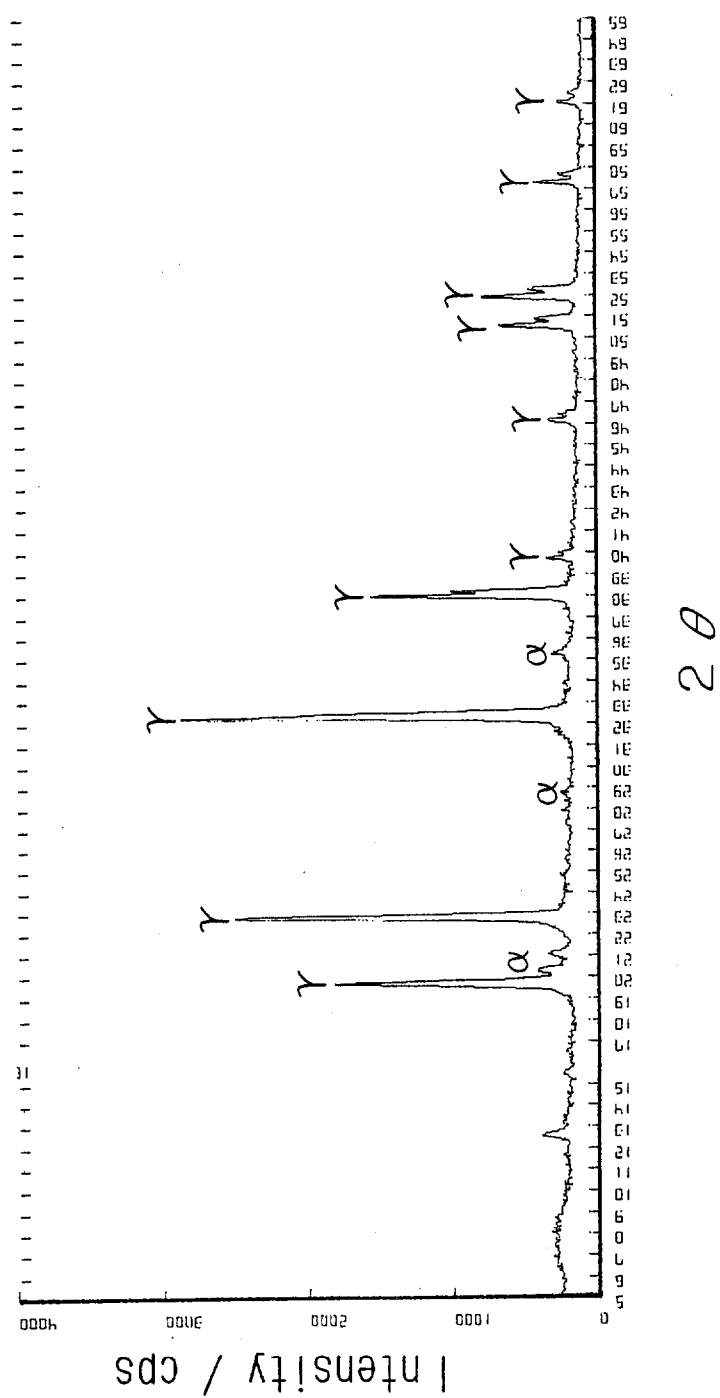
補 I. 3. 1 各窒化層の光学顕微鏡組織

図補I. 2(a)-(j)に、各温度において窒化したNM15MおよびSUS304鋼に形成された窒化層組織を比較して示した。同図(a)-(e)はNM15Mの組織、同図(f)-(j)がSUS304鋼の組織である。(a)と(f), (b)と(g)など上下に並べた各組織はそれぞれ同一反応管内において同時に窒化処理を施したものである。同一温度における窒化層組織および厚さの直接の比較となる。673K窒化の組織は僅かにNM15Mの方が厚く形成されているが、両者とも γ_{SN} 相の特徴(マーブル腐

食液に対して地金より腐食されにくい)を呈している。773 Kにおいては、NM15Mの窒化層組織には、灰黒色と白色のまだら状組織を残しており、かつその窒化層厚さはSUS304鋼のものより厚い。さらに873 Kにおいては両鋼の窒化層厚さは923 Kのそれらより明らかに厚く形成され、この温度域において $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移が観察されている。さらに973 Kに至って、両鋼の窒化層厚さは923 Kの場合より再び増加しているが、その厚さの増加はNM15Mの方が格段に大きい。NM15Mに添加されているオーステナイト安定化元素はMnだけではなく、約4%のNiと0.309%の窒素も含まれている。窒素は非常に強力なオーステナイト化能を持っているので、この鋼はSUS304鋼に比べ十分安定なオーステナイト鋼であり、かつ窒化促進に十分なCr濃度(16質量%)である。この様にNi主成分のオーステナイト鋼でなくとも γ_{SN} 相の形成や $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移など共通の窒化挙動を呈することが初めて確かめられた[4]。

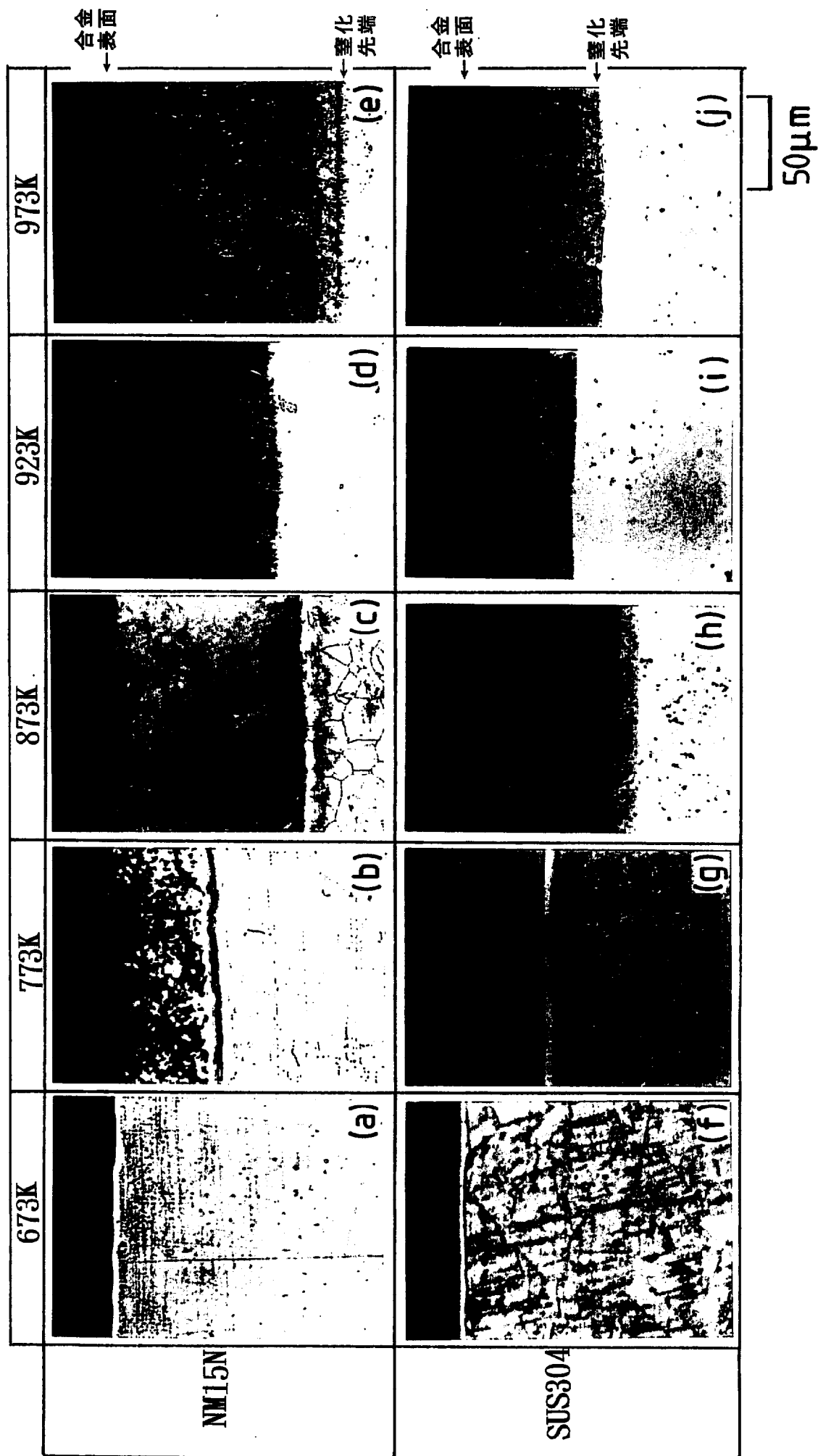
図補I. 3 (a) - (d) は15CrPtの窒化層組織である。この合金においても同図(a)の673 Kの窒化組織は明らかに γ_{SN} 低温窒化層の特徴を示しており、後に示すX線回折においてもこの相が検出されている。同図(b)は823 K窒化の組織である。この温度でSUS304鋼は窒化促進を呈するが、15CrPtの組織を見る限り、なおこの状況に至っていないと観察される。しかし、注意深く組織を観察すると最表面に灰白色に着色した極薄い層が一様に形成されているのが認められる。823以上になると同図(c)および(d)の様な組織を呈し窒化層が急に厚くなる。またこの合金の窒化層組織の特徴は、同図(e)のような厚い窒化層と母相との間の比較的厚い白色層が形成である。同図(d)および(e)の窒化層には窒化層表面直下に別の層が形成され、全体で3層構造をしていることが認められる。後のEPMA分析結果において示すが、これら最表面および母相に接した白色の層にはFeが著しく濃縮される傾向にあった。

図補I. 4 (a) - (h) は2相ステンレス鋼(SUS329J)についての結果である。623-1023 K間で18 ks窒化した組織である。623 K窒化の同図(a)は他の合金と同様に γ_{SN} 相の特徴的組織を呈した。つまりこの温度ではフェライトも γ_{SN} 窒化層に吸収同化されたように観察される。同図(b)の窒化層内には黒色の相が散見され、これらは γ_{SN} 窒化層内に残された痕跡のように観察されるが、後にX線回折で見るように α 相とは限らない。同図(c)の773 K窒化の組織のように2相ステンレス鋼の窒化層はその2相の特徴を反映したまだら模様を呈し、それは1023 Kの窒化層にも観察される。この様な窒化層が約773 Kを境に温度上昇と共に著しく成長し約923 Kにおいて T_{MAX} を呈する。一方、同図(e) - (g)を見れば明らかなように、2相ステンレス鋼は、SUS304鋼などと同様に $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移を呈することが認められた。また、SUS304, NM15MおよびSUS329Jの各鋼は、材質をそれぞれ異にするにもかかわらず相似た窒化挙動を示す事が判った。さらに、SUS329J鋼の窒化層構造がまだらな2相で構成されている事実からこの合金中のフェライト相とオーステナイト相のいずれがこの $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移に関わっているかを考えれば、第2章以来の検討の総合から、その原因はオーステナイト相にこそあると結論できる。すなわち窒化促進および $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移に対する $\alpha - \gamma$ 変態説とは相入れない結果が得られた。

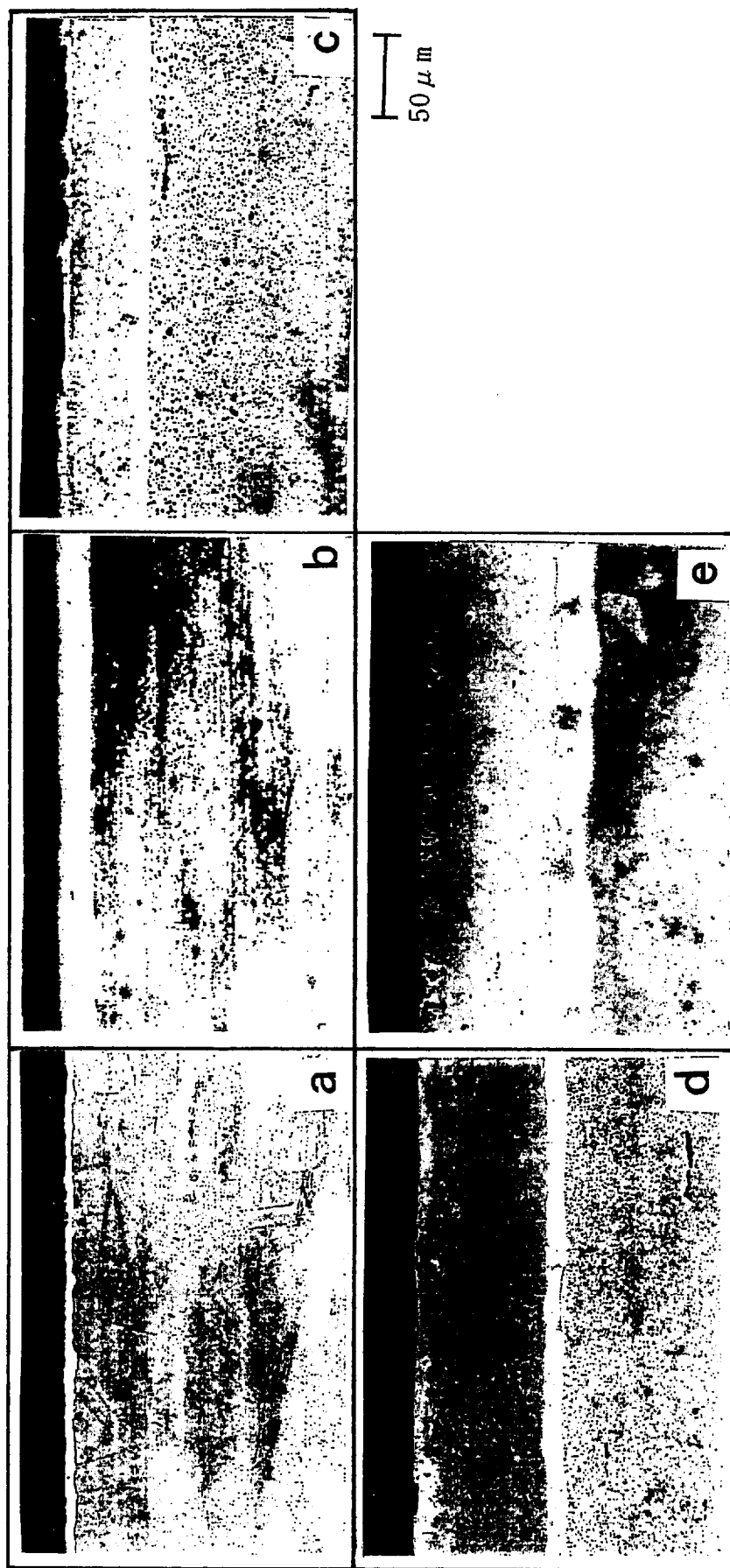


図補 I. 1 溶体化15CrPt合金からのX線回折図形

(ターゲット; Mo, 出力; 50kV, 70mA)

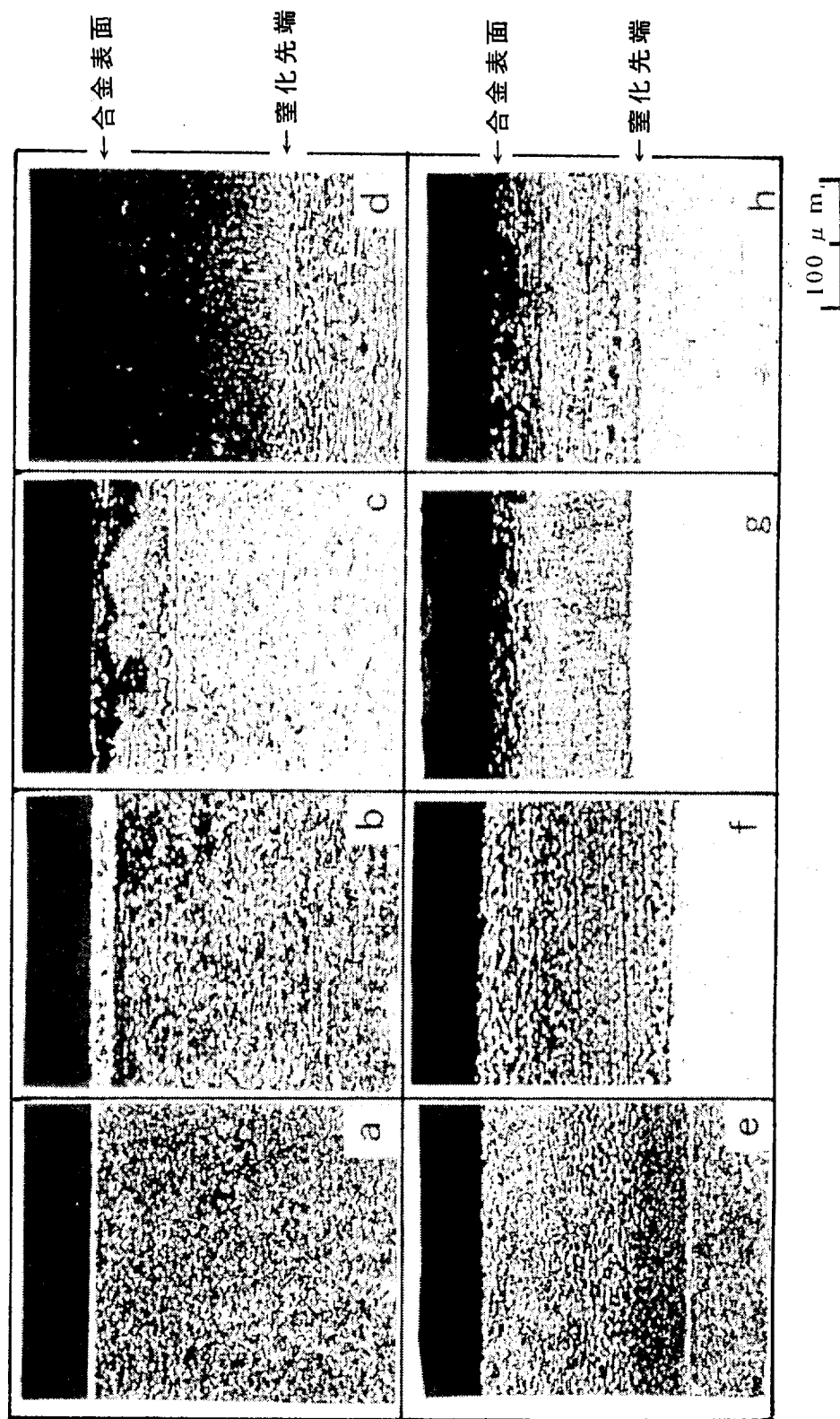


図補 I. 2 NM15N鋼および SUS304-78鋼の窒化層厚さと温度の関心の比較
 (a)-(e); NM15N 鋼, (f)-(j); SUS304-78鋼. 窒化時間:18ks,
 窒化温度 : (a)と(f), (b)と(g) などの上下対は同一温度処理.



図補 I. 3 15CrPt合金の窒化層厚さと温度の関係

窒化時間：18ks、
 窒化温度：a；673K, b；823K, c；888K, d；973K,
 e；1023K



図補I. 4 2相ステンレス鋼 (SUS329J)の酸化層厚さと温度の関係

酸化時間 : 18ks,

酸化温度 : a ; 623K, b ; 723K, c ; 773K, d ; 873K,
 e ; 923K, f ; 973K, g ; 993K, h ; 1023K.

補 I. 3. 2 窒化層成長の温度依存性

図補 I. 5 は、各合金の窒化層成長の温度依存性を同一図中に示した図である。15 CrPt 合金以外、問題の変則的諸窒化挙動：

- i) 温度約 873 K における窒化速度の極大 (T_{MAX}) と約 923 K におけるその極小 (T_{MIN}) の存在
- ii) 約 730–873 K の間における促進的な窒化層成長
- iii) 約 730 K における窒化層成長の不連続 (層成長促進の開始温度: T_R の存在)
- iv) 約 730 K 以下における減速的な窒化層成長挙動: (臨界減速的現象)

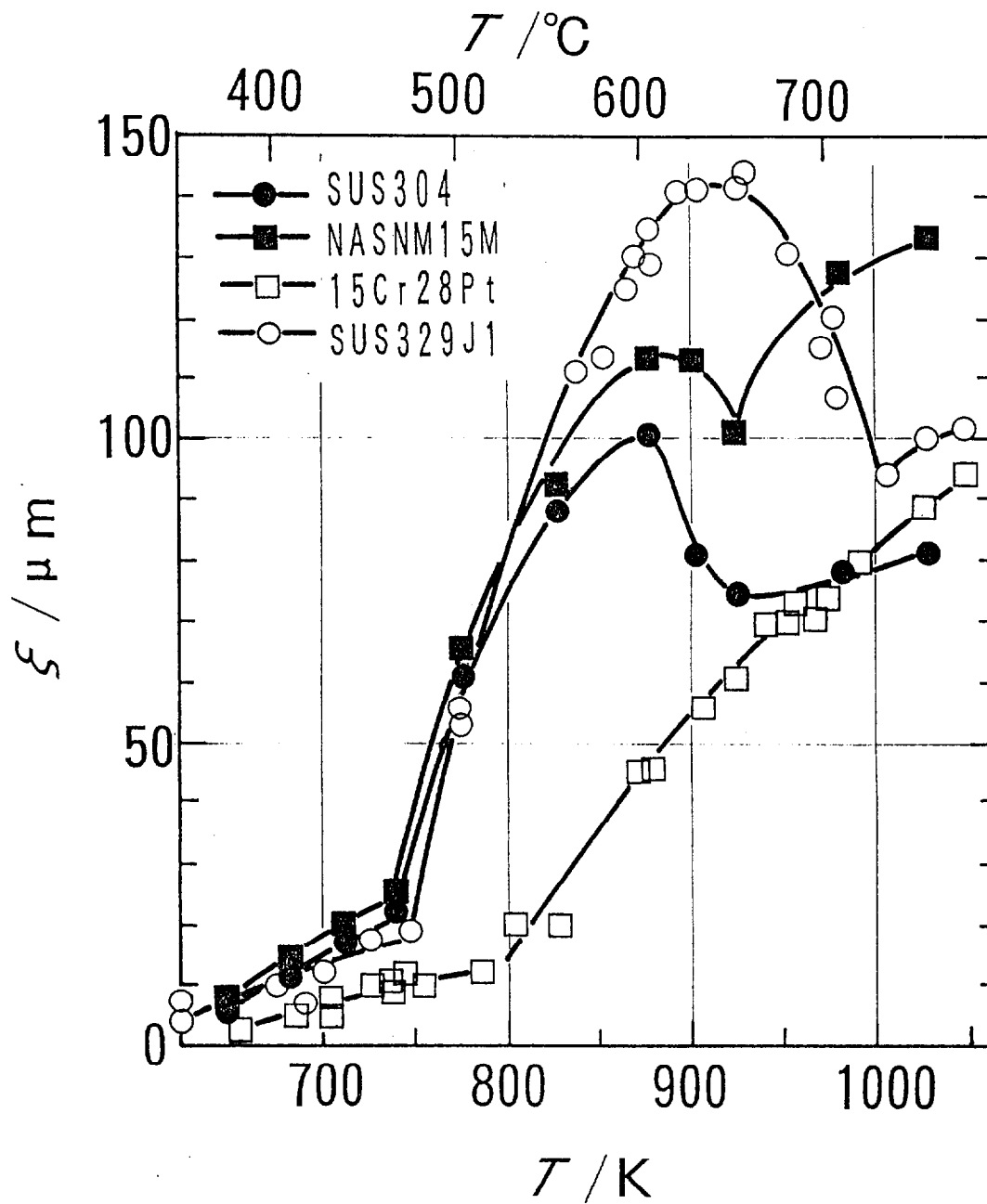
が、若干の温度のずれや窒化層の厚さに違いはあるものの、それぞれ共通して観察された。ただ、15 CrPt の窒化促進の開始温度は他の合金にくらべ、800 K を若干越える高温側に移動した。また、873 K 付近においても他の合金のような著しい $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移は認められず、913–963 K の温度域において窒化層成長の停滞が僅かに観察されるのみである。一方、臨界減速的な窒化層成長挙動はこの合金においてむしろ顕著に観察された。他方、SUS304、NM15M および SUS329J 各鋼の窒化挙動は、329J 鋼の $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移が他の鋼に比べ約 50 度高い温度に観察された以外、上記 ii)、ii) および iv) の各現象に対してはそれぞれ良く一致した。特に iii) の窒化促進開始温度: T_R に関しては 3 種の鋼はほとんど一致した。

以上のように、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化において Lebrun *et al* が最初に指摘した約 873 K における $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移 [3] は、高 Cr 高 Ni オーステナイト鋼のみならず高 Cr 高 Mn 系の NM15M 鋼にも、また、高 Cr 低 Ni 系の 2 相ステンレス鋼にもはっきりと認められた。特に、2 相ステンレス鋼を含みこれらの鋼の T_R が Cr 窒化物の T_c に近いことがはっきりと確認された。この事実は、 T_c がこれら合金系の臨界減速的窒化および窒化促進の両挙動の主因であると強調することができる。

以上の様に、Type 304 などのオーステナイト系ステンレス鋼種においてのみ観察され、かつ報告されてきた窒化層成長の温度依存性の問題は高 Cr 濃度オーステナイト合金 (約 16 質量%) 共通の特徴であることがここに認められた。かつ窒化促進は 2 相ステンレス鋼と 15 CrPt オーステナイト合金においてもそれぞれ一定の温度を境に開始することが確認された。さらに、図補 I. 5 における特徴的な現象は、 T_R (約 740 K) から約 800 K の間における窒化層厚さの立上がり勾配 ($d\xi/dt$) が 15 CrPt 以外の鋼種ではほとんど同じである点である。この現象は取りも直さず、窒化層成長速度を支配しているのは窒素の拡散以外考えられないので、 $\underline{N}^*$ の拡散与えられるエネルギーは合金の種類を問わず各温度で大体同程度である証査である、 γ_{SN} 相の分解とそのエンタルピーが窒化促進を担っているとすれば当然の結果と見ることができる。

補 I. 3. 3 窒化層表面の X 線回折

図補 I. 6, 7, 8 および 9 は、それぞれ NM15M 鋼、SUS304 鋼、15 CrPt および SUS329J 鋼の各窒化表面からの X 線回折図形を窒化温度別に示したものである。SUS329J 鋼以外はいずれもオーステナイト母相の合金である。図補 I. 6



図補 I. 5 各種合金の窒化層厚さ (ξ) と温度の関係
窒化時間: 18 k s 一定

と同、7の各回折図形は図補I. 2に示したNM15M鋼とSUS304鋼の窒化組織からのもので両図の記号の一致対応から、直接的比較ができる。両図を対比すると673Kおよび873K以上の回折図形は極めてよく似ており、検出されている相も各温度で同じである。一方、773Kの図形では若干の違いが認められ、NM15M鋼には準安定 γ_{SN} 相が検出されるが、SUS304鋼の回折図形には確とした形跡は認め難い。特にNM15M鋼は 2θ 軸の30-40度間において γ_{SN} 、CrNおよび γ' 各相の回折線がブロードに重なり合っている。しかし、いずれにしてもこの両鋼の窒化挙動は窒化層組織および図補I. 5の窒化層成長挙動において類似し、且つX線回折結果においてもそれが認められた。ただ、オーステナイト安定化元素がNiかMnであるかによる違いが両者の $T_{MAX-MIN}$ 遷移と923K以上の窒化層厚さの差に現れたと考えられるのみである。

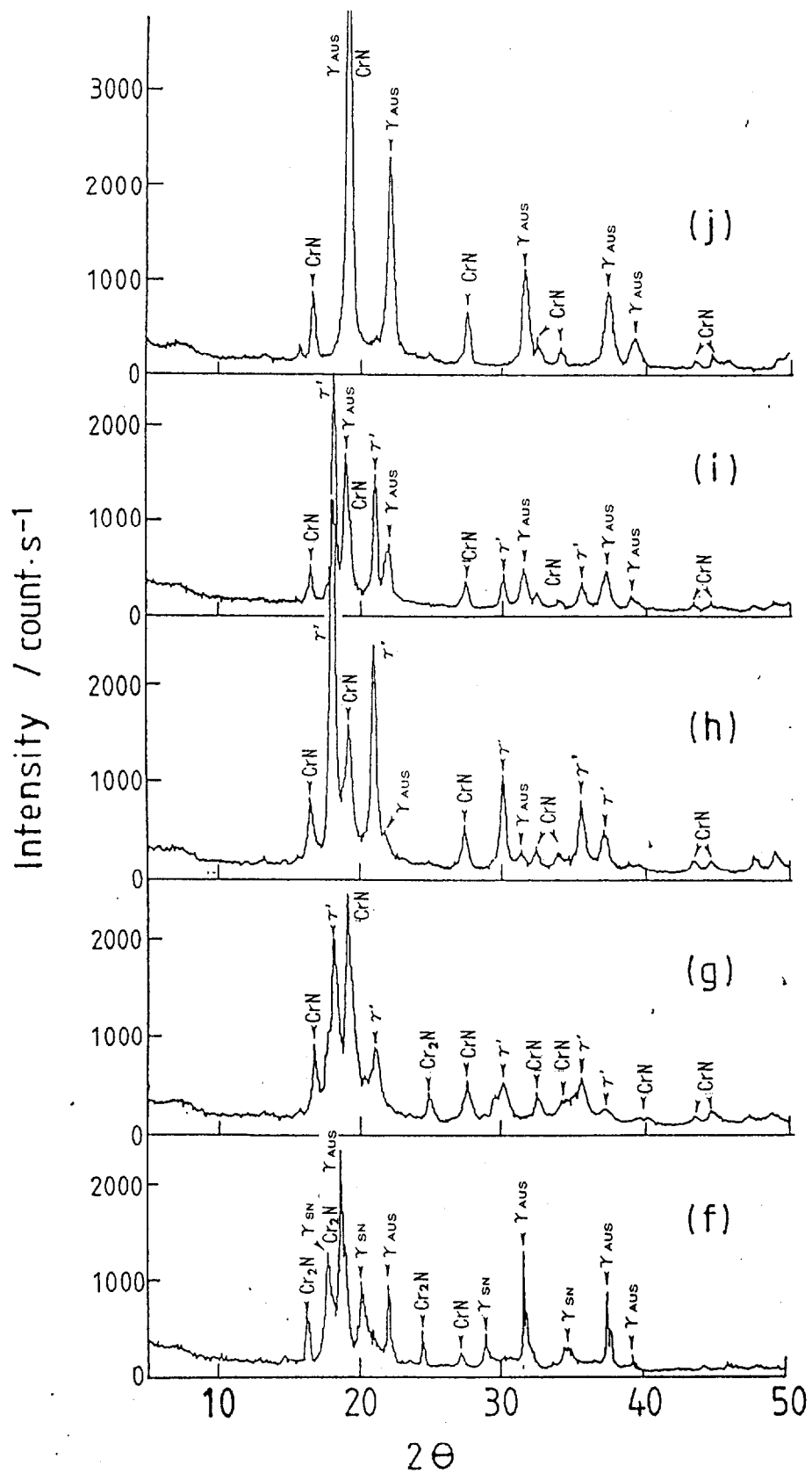
さて、オーステナイト合金の窒化挙動という面から15CrPtの場合を先に述べるのが順序であるが、図補I. 3および図補I. 5の結果をみると、この合金よりSUS329J鋼の方がむしろNM15MとSUS304両鋼の挙動に類似した傾向を示しており、15CrPtが例外的である。このため、SUS329J鋼について先に議論する。図補I. 9(a)-(e)はSUS329J鋼を623K($< T_c$)から923K(T_{MAX})間の窒化層表面からのX線回折図形を比較したものである。図補I. 9(a)は図補I. 4(a)の組織(623K窒化)からの回折図形であり、極めて薄い窒化層を反映して母相のフェライトおよびオーステナイト両相の回折線が強く現れている。しかし、粉末からの回折図形[5]に対比するとフェライトの(110)面の回折線は極めて弱く、(200)および(211)面の回折は逆に極めて強く現れ、結晶が配向した状態にあることが認められる。この傾向はオーステナイトにも当て嵌まる。この母相からの回折とは別に、ブロード且つ不明確な重なった一群の回折線が現れている。これらは図補I. 4(a)の低温窒化層からの回折であることは明らかであるが指数付けは困難である。図補I. 9(b)は図補I. 4(b)の表面(723K窒化)からの回折図形であるが、図補I. 4(a)とはよほど違ったパターンを呈しており、すでに母相の回折は認められない。しかし、図補I. 5のグラフから見るかぎりこの温度では促進的な窒化層成長は未だ起きてない。つまり、図補I. 9(b)は尚、低温窒化層からの回折図形であると認められる。各回折線は図補I. 9(a)よりもよほど明瞭ではあるが、ブロードで回折線の重なりは相変わらずである。一方、同図. 9(c)-(e)は823-923K窒化の回折図形であるが、各回折線の強度は違っていても、それらの回折角度は極めて良く一致し、互いに相似形と言っても良いほどである。また、これらの回折図形は、NM15MおよびSUS304鋼の T_{MAX} における窒化層からの回折図形である図補I. 6(c)と図補I. 6(h)ともよく似ている。すなわち、SUS329J鋼の T_{MAX} における窒化層はNM15MおよびSUS304鋼の T_{MAX} における窒化層とは、少なくともその表面直下においては同じような構造であることがX線回折からは判断される。検鏡観察からはこの鋼の窒化層は確かにその2相混合組織を反映して斑に見えるが、窒化層表面下にはフェライトが存在しないことはX線回折から明らかである。しかも窒化促進が起きる温度以下の723Kにおいてすでにフェライトが検出されなくなっている。この結果も、オーステナイト系ステンレス鋼

の窒化挙動に対する $\gamma-\alpha$ 変態説[3]と相入れない。つまり、最初から母相に存在していたフェライトが窒化層の迅速成長に寄与せず、窒化の進行と共に表面部から消失し、 γ_{SN} 相（低温窒化層）に取込まれ同化してしまったと見えるからである。無論、窒化促進温度域で形成された組織もすべて斑状であるが、その表面にもフェライト相は検出されなかった。2相ステンレス鋼のフェライト地は高温まで安定であるので、この相を通じての窒素拡散の効果がどう出るか期待された。しかし、結果は、このフェライトの効果よりもオーステナイト系ステンレス鋼の窒化挙動とむしろ軌を一にした傾向が確認され、 $\gamma-\alpha$ 変態説は論拠を失った。

さて、15CrPtの窒化表面からのX線回折図形は、他と明らかに異なる点と似た面が共に認められる。共通する所は673K窒化の図補I. 8(a)の回折図形にあり、オーステナイト母相の回折線と共にその低角度側の γ_{SN} 相のブロードな回折線である。こ様にSUS304, NM15M, SUS329J各鋼およびこの15CrPtの T_c 以下における窒化層はいずれも γ_{SN} 相から成る共通性が確認された。この共通性は、図補I. 5の窒化層成長挙動のグラフと各鋼の検鏡組織からも裏打ちされる。しかし、図補I. 8(a)には γ_{SN} および母相のオーステナイト相以外にかなり明瞭でシャープな回折線も観察され、特に 2θ 角が約 12.6° および 25.8° の回折線は、窒化温度が高温になっても観察されるのでこの合金の窒化層特有の相からのものに違いないがJCBD Sカードからも厳密な同定はできない。

一方、773K窒化の図補I. 8(b)には、 $\gamma'-Fe_4N$ とCrN両相が明らかに認められるが、この合金の γ_{SN} 相は、その回折線が $\gamma'-Fe_4N$ 相の回折角度に近く、且、この $\gamma'-Fe_4N$ 相の回折線がややブロードであるのでこれに重なった可能性もあり、その存在は明らかではない。 $\gamma'-Fe_4N$ とCrN両相は、同図. 8(d)の973Kの窒化層まで観察され、同図. 8(e)に達するとこの両相に加えオーステナイト相が出現する。これは、温度は異なるもののSUS304鋼における $T_{MAX-MIN}$ 遷移の場合と同様である。ただ、図補I. 5に見られる如く、SUS304鋼などではこのオーステナイトが窒化表面にあらわれるとあからさまな $T_{MAX-MIN}$ 遷移を呈するのであるが、この15CrPtにはこれが外見上認められない。また、1023Kに達しても $\gamma'-Fe_4N$ が存在する点も他と違った特徴である。さらにこの $\gamma'-Fe_4N$ の回折線を他の鋼のそれと比較すると次のような重要な見解が新たに導入された。すなわち、図補I. 6、7および9に $\gamma'-Fe_4N$ 相とした回折線には、(100)、(110)、(210)、(211)などの相対強度の弱い回折線は現れてない。一方、同図. 8には、これらを含んだほとんどの回折線が検出されている。つまり、15CrPtの窒化層から検出された $\gamma'-Fe_4N$ 相は、fcc構造の8面体格子間の中心にN原子が位置したオーステナイトの規則格子であり、他の場合、すなわち第2章以下において $\gamma'-(Fe, M)_4N$ 相としてきたものは、N原子がランダムに固溶したfcc相であることが図補I. 8によって改めて検証されたのである。

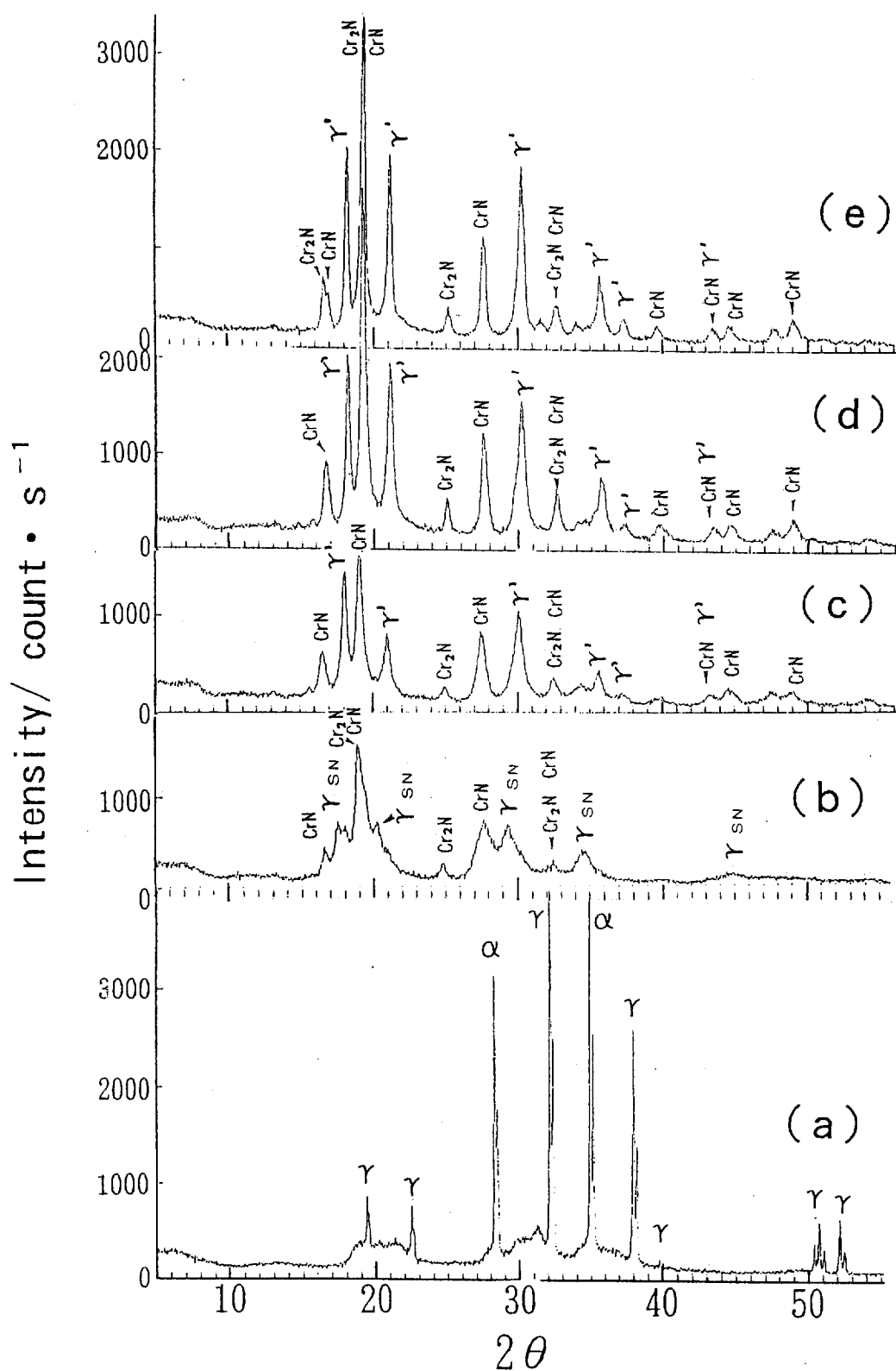
以上、SUS304鋼など高Crオーステナイト鋼の変則的窒化挙動の主因は高Cr濃度そのものにあり、オーステナイト化元素の種類に因らないという論拠のもとに、各合



図補 I. 7 SUS304-78 鋼の各窒化層表面からの X線回折図形

窒化時間 : 18ks

窒化温度 : f ; 673K, g ; 773K, h ; 873K,
i ; 923K, j ; 973K.



図補 I. 9 SUS329J の各窒化層表面からの X線回折図形

窒化時間 : 18 ks.

窒化温度 : a ; 623K, b ; 723k, c ; 823K,
d ; 873K, e ; 923K.

金の窒化層の組織、層成長の温度依存性、窒化表面のX線回折を比較検討してきた。この論拠は、Mn主体のオーステナイト鋼（NM15M）に対してばかりではなく、2相ステンレス鋼（SUS329J）にも極めて良く当て嵌まった。SUS329J鋼の使用は $\gamma-\alpha$ 変態説を確かめるためであったが、推定とは異なり $T_{\text{MAX-MIN}}$ の関係はSUS304鋼と同傾向を呈し、窒化促進開始温度は全く一致した。この点、この鋼の窒化挙動はなお深く検討する余地を残したが、 $\gamma-\alpha$ 変態説はその根拠を失った。一方15CrPtの方は、この促進開始温度は高温側へのシフトし且つ $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移の消失など別の面で予測とは違った結果をもたらした。この合金についても検討の余地があるが、総じて高Crオーステナイト鋼（15CrPt、SUS329J）は窒化の臨界減速（ T_R 以下）と窒化促進（ T_R 以上）を呈し、これはオーステナイト化元素の種類に因らないことが確かめられた。一方、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移の出現とその温度、さらにその際の窒化層厚さはむしろオーステナイト化元素の種類に影響される結果が得られた。

補I. 4 考察

補I. 4. 1. 鋼の組成と窒化挙動

各合金の窒化表面の構造は窒化温度によって微妙に変化するものの、低温領域においてはすべて γ_{SN} 相が形成され、層成長の温度依存性はすべての合金において臨界減速挙動を示した。光学顕微鏡観察からこれらの窒化層は極めて薄く、X線回折においてもそれぞれよく似た回折パターンを呈した。この γ_{SN} 窒化層が形成される温度域を越えると鋼種を問わず窒化促進が起きることが確認された。この温度は15CrPtのみ約800Kであったが、他の鋼種は一致して約745Kであった。つまり、SUS304鋼をはじめ310鋼などの高Cr高Ni鋼および高Cr高Mn系オーステナイト鋼さらに高Cr低Niのフェライト・オーステナイト2相ステンレス鋼の窒化において約745Kを境にした窒化機構の急変、すなわち臨界減速機構から窒化促進機構への転移が同じ窒化条件のもとで一様に認められたことである。これら異なった化学組成の鋼種の共通点は高Cr濃度とオーステナイト相で一致する。2相ステンレス鋼は α/γ 比が通常ほぼ1/1であるので、この γ 相は少なくとも18Cr-8Ni程度の組成であると考えて良い。この γ 相が低温において窒化され γ_{SN} 相に変化し、他の鋼種と同様の挙動を呈したと考えられる。しかし残りのフェライト相は図補I. 9(b)に示した通り、723KのX線回折図形にはすでに観察されない。これは高Crフェライト相がこの温度の窒化により γ 相に変態してしまった可能性も考えられる。この様な表面のX線回折からの知見とは別に、光学顕微鏡組織観察による窒化層は2相鋼の特徴の斑を痕跡としてはっきり残していることから、この鋼の窒化挙動はさらなる検討を要するが、現象論的には他の高Cr高Niオーステナイト鋼とほとんど同じ窒化挙動を示した。以上の見地から、窒化の臨界減速と窒化促進はクロム窒化物の T_c に密接に関係していることがより確実な実験事実として改めてここに認められた。この T_c に基づく議論は、第7章において既に詳しく行った。

さて、15CrPtは図補I. 5に示したように800Kまでは外見的に臨界減速挙動を呈し、窒化促進は起きてない。しかし773K窒化の図補I. 8(b)の回折図形上

には、すでにCrNと γ' -Fe₄N両相が明らかに認められ、 γ_{SN} 相の分解を示唆している。他の鋼種ではこれら両相の出現が窒化促進と対応してきた。つまり準安定 γ_{SN} 相の生成→分解→再生に伴う N^* の析出が窒化促進を維持する機構であるとして捉らえてきた。この点からこの合金とSUS304鋼その他の γ_{SN} 相についてそれらの格子定数を比較してみると表補I. 2が得られる。この表から分かるように15CrPtの γ_{SN} 相の格子定数は明らかに他の鋼種のそれに比べ小さく、ほとんど γ' -Fe₄N (a_0 ; 0.3795nm [6])に近い。SUS304および316系オーステナイト鋼の γ_{SN} 相は過剰なほどの高濃度窒素固溶体 [7]として知られており、その高濃度が格子定数の膨脹原因であると合理的に理解されてきた。この見地から、15CrPtの γ_{SN} 相の格子定数をみると、その高濃度性がほとんど認められない。例えば、この γ_{SN} 相が変態してCrNと γ' -Fe₄N相を生じたととしても、そこに N^* の発生が伴わなければ、その変態熱は熱伝導により散逸されるのみで、窒化促進は観察されない。一方、773K窒化でCrNと γ' -Fe₄N相が認められたことは、15CrPtの γ_{SN} 相が窒素濃度にかかわらず773K以下のある温度以上でCrNと γ' -Fe₄N相に分解したことを裏付けている。この分解温度がCr窒化物の T_c に近いであろうことは、多くの実験結果から疑いをいれない。これはまた、表補I. 2におけるSUS304鋼以下、格子定数の大きい γ_{SN} 相がCrNと γ' -(Fe, M)₄N相に分解したときは N^* が産み出され、窒化促進が観察されるということを反対側から支持し、且つ一連の実験結果および図2. 37の γ_{SN} モデルを支える現象でもある。

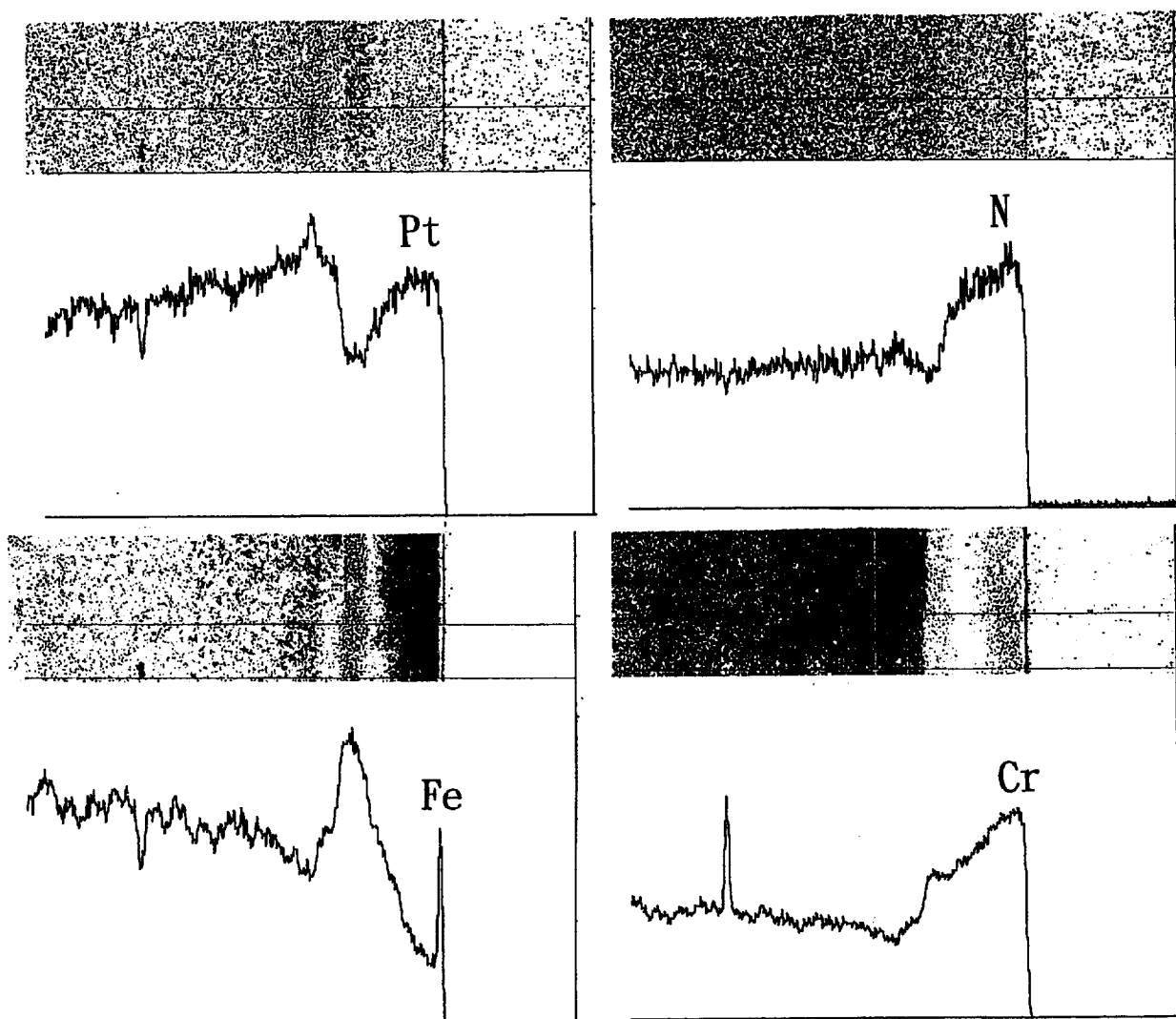
表補I. 2 各合金の γ_{SN} 相の格子定数の比較

γ_{SN} 相; (220)面から計算*				
合 金	SUS304	NM15M	SUS329J	15CrPt
温度 /K	673	673	723	673
格子定数 a_0 /nm	0.4027	0.4027	0.3978	0.3801

*図補I. 6, 7, 8および9から読取り。

さて、15CrPtも800K以上で窒化促進が観察されるので、この温度以上では、図補I. 8の回折図形には明白に現れてないが窒化進行の温度下においては最表面に準安定 γ_{SN} 相が形成されていたと推定される。しかし、窒化層は他の鋼種の同温度のものに比べてずっと薄いので、この合金の γ_{SN} 相生成量は他の鋼種より少なく且つ低窒素濃度であると考えられる。この結果として $T_{MAX-MIN}$ 遷移が現れないと推定される。また、この合金の窒化表面からのX線回折の特徴は図補I. 8 (e)のように、高温になっても γ' -Fe₄N相がオーステナイトとCrN両相とともに検出される点である。図示しなかったが1123K窒化の場合も同様である。Fe-N2元系では γ' -Fe₄N相は953K以上では存在しない。この点特徴的であるが原因は不明である。

図補I. 10は15CrPtの窒化層(1033K窒化)のEPMA分析プロフィールである。窒化層内の金属元素の分布は著しく変動し、表面下の極薄い範囲にはFeが濃縮



図補 I. 10 15CrPt合金の E P M A 分析結果

窒化温度 : 1033K, 窒化時間 : 18ks.

し、Pt はかなり深くまで残存している。X線回折からCrは窒化物となっておりと考えれば、このPtが $\gamma'-(\text{Fe}, \text{Pt})_4\text{N}$ 相としてこの相を高温まで安定的に残す働きをしていると推定されるが詳細は不明である。しかし前述したように15CrPt窒化層の $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相の回折線は他の鋼種のそれらに対して新しい観点を与えた。つまり、この合金の $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相からは相対強度の弱い回折も漏れなく検出され、明らかに窒素オーステナイトの規則格子として認められた。この点から逆に、他の鋼種の $\gamma'-(\text{Fe}, \text{M})_4\text{N}$ タイプの相は $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}$ 系オーステナイトに窒素がランダムに固溶し、その格子定数が $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相に接近したものであると同定される。つまり窒素原子がランダムに固溶しているとはいえ、その濃度は $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相と同程度であるといえる[8]。

補I. 5 結論

SUS304鋼に観察される変則的窒化挙動における独特の諸現象は、Niなどのオーステナイト化元素にあるのではなく合金の高Cr濃度（約16%）が主因であると考え、高Cr高Mnオーステナイト鋼および高Cr高Ptオーステナイト合金の窒化挙動を検討した。また、フェライト・オーステナイト2相ステンレス鋼を $\gamma-\alpha$ 変態説を確かめるために併せて用いた。実験結果から以下の結論をまとめる。

- (1) Mn主体の高Crオーステナイト鋼(NM15M)の窒化挙動はSUS304鋼のそれとほとんど同じ結果を与えた。すなわち、 T_c 以下の臨界減速挙動と以上の窒化促進、並びにこの両者の転移温度はまったくよく一致した。さらに $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移も同様に観察され、その温度も良く一致した。しかし T_{MAX} と T_{MIN} における窒化層厚さは異なり、とくに T_{MIN} 以上の厚さは高Mnオーステナイト鋼の方が格段に厚く形成された。両鋼の窒化表面からのX線回折図形から、窒化層表面直下はほとんど類似の構造であることが判った。
- (2) Pt主体の高Crオーステナイト合金(15CrPt)はSUS304鋼と同様窒化促進挙動を示したが、その開始温度は約800Kに上昇した。その他以下の諸点において外観上異なった結果を与えた。
 - i) 窒化促進の程度が弱い（窒化層が薄い）。
 - ii) $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移が観察されない。
 - iii) γ_{SN} 相の格子定数が小さい。（窒素濃度が低い）。
 - iv) 臨界減速挙動温度域内（773K）において γ_{SN} 相の分解によるCrNおよび $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 両相が検出された。
 - v) この $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相はオーステナイトの規則格子としてのX線回折パターンを呈し、1023Kまで検出された。

以上の様に、外見上、SUS304鋼の窒化挙動とは同じではなかったが、その背後には以下のような共通点が確認された。

- vi) T_c 以下（673K）における γ_{SN} 相主体の窒化層が形成。
- vii) T_c 以上での γ_{SN} 相の分解

viii) 窒化促進の発現

ix) $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移領域におけるオーステナイト相の出現。

つまり、窒化促進の程度は弱かったものの、vi)–ix)の内容は変則的窒化挙動の原因を成す項目であり、SUS304鋼と変わらないことが確かめられた。窒化促進開始温度の高温側への変移とその程度の低下は、ひとえにこの合金の γ_{SN} 相の窒素固溶度の低さ自体にかかっていると推定される。

(3) 2相ステンレス鋼の窒化挙動はSUS304鋼のそれとほとんど同じ結果を与えた。最も特徴的な点は

i) T_c 以下において γ_{SN} 相のみの窒化層を形成し、臨界減速的な窒素層成長挙動を示したこと。

ii) 窒化促進も観察され、その開始温度がSUS304鋼と全く一致したこと。

iii) $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移も明らかに出現し、この領域のX線回折パターンもよく類似したこと。

以上のようにこの鋼のフェライト相の影響はつぶさに見られなかった。

(4) 4種の高Crオーステナイト鋼(2相ステンレス鋼を含む)の窒化に共通する現象をまとめると、窒化促進開始温度(T_R)は15CrPt以外全く一致した。

一方、 $T_{\text{MAX-MIN}}$ 遷移はオーステナイト化元素により、その温度と窒化層厚さを異にした。

以上をまとめると、高Crオーステナイト鋼の窒化促進とその開始温度(T_R)は合金のオーステナイト化元素の種類には因らずもっぱら高Cr濃度に起因すると結論される。さらに、従来からオーステナイト系ステンレス鋼種にのみ観察されてきた変則的窒化挙動は高Crオーステナイト合金(約16質量%以上)の一般的特性であることがここに初めて確認された。

文献

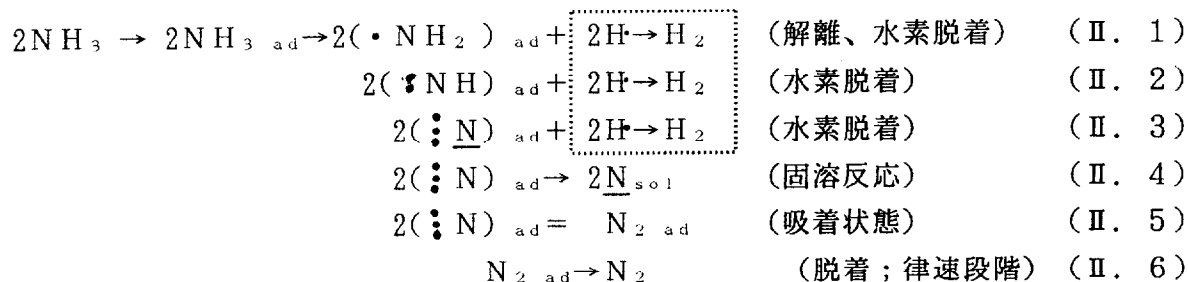
- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Main Series, 8th Edition; Mn C3, 244-251.
- [2] Hahn, H., and Konrad, A., ; Z. allg., Chem., 264 (1951) 181.
- [3] Lebrun, L-P., Michel, G., and Gantois, M., ; Mém Sci. Rev. Metall., 69 (1972) 727.
- [4] Gemma, K., Satoh, Y., Ushioku, I., and Kawakami, M., ; Surf. Eng., 11 (1995) 240.
- [5] JCPDS card 6-696; Published by the JCPDS, U.S.A. (1978)
- [6] JCPDS card 6-627; Published by the JCPDS, U.S.A. (1978)
- [7] Hannula, S-P., Nenonen, P., and Molarius, J., ; High Nitrogen Steels, Proc. Inter. Conf., by The Inst. Metals and the Soc. Franç Métall. Lille France, May 18-20, 1988, Edited by Foct, J., and Hendry, A. 266 (1989).
- [8] Hansen, M., ; CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS, Mc GRAW HILL, PP670 (1958).

補遺Ⅱ SUS304鋼の窒化層形成厚さに対するアンモニア分圧の影響

補Ⅱ. 1 緒言

本研究において行った窒化処理は温度と時間をパラメータとして変化させた実験であったが、 NH_3 は常にボンベから減圧弁と流量計を通じそのまま窒化炉に導いた。つまり NH_3 100%による窒化であった。例えば、鉄中の炭素の拡散定数は炭素含有量によって左右され、炭素量が高いほど大きな値を示すと言われている [1]。また、浸炭の際にも、表面炭素濃度が高いほど全浸炭深さが深くなる傾向にある [2]。このことは、気相の炭素ポテンシャルが高いほど表面炭素濃度が高くなり、内部に向かっての炭素濃度勾配が浸炭層の成長を助長すると考えて良い [3]。しかし浸炭の場合は、浸炭ガスの炭素ポテンシャル (μC) はグラファイト基準で $\mu\text{C} = 1$ 以上にはならない。例えば、Boudouardの平衡 ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) [4]，あるいはメタンの解離平衡 ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$) [5] を利用する場合でも、 CO あるいは CH_4 量を平衡組成より高く保ち続けられれば鉄鋼表面はグラファイトで覆われ、結局、グラファイト/鉄界面の反応に帰すからである。この炭素析出が気/固相反応としての鉄鋼中への能率的な炭素固溶反応を阻害するため、スーティングと呼ばれ実用浸炭作業では極端に嫌われている。また、たとえ鉄への炭素固溶速度と浸炭ガスの μC とを調節しても、 $\text{Fe}-\text{C}$ 系平衡状態図から浸炭表面の最大炭素濃度は A_{cm} 線である。さらに、オーステナイト中における炭素の拡散定数の濃度依存性は大きくないので [3]，浸炭ガスの炭素ポテンシャルは実用上、表面炭素濃度調節に利用されるものの、浸炭深さに対してはほとんど無視される。

一方、 NH_3 ガス窒化の機構は次のような NH_3 吸着解離過程を通して扱われる。



NH_3 が Fe 触媒上で吸着解離する場合の反応機構は上記の反応 (II. 5) の窒素分子の脱着が律速として知られている [6, 7]。反応 (II. 1~3) の水素ガス脱着過程中、水素原子と結合していた $\cdot\text{NH}_{2\text{ad}}$ ， :NH_{ad} ， $\text{:}\underline{\text{N}}_{\text{ad}}$ の各価電子は金属鉄の表面原子群の価電子と結合する傾向を強め鉄中に固溶する。つまり、 NH_3 による鉄 (鉄合金) の窒化は律速段階である吸着窒素分子の脱着、 $\underline{\text{N}}_{2\text{ad}} \rightarrow \text{N}_2$ の反応以前における鉄中への $\underline{\text{N}}_{\text{ad}}$ 固溶反応が速やかに進む事で、固溶する窒素量は NH_3 分圧に比例し定性的に次の (II. 7) 式が成り立つと考えられる。

$$\underline{\text{N}}_{\text{sol}} \propto \underline{\text{NH}}_{3\text{ad}} \propto p_{\text{NH}_3} \quad (\text{II. 7})$$

補Ⅱ. 1. 2 アンモニア合成および分解反応の速度論[6, 7]

補Ⅱ. 1. 2. 1 吸着の経験式

吸着と脱離の経験的速度式に Elovich 式

$$r_a = k_a p \exp(-\alpha \theta / RT) \quad (\text{Ⅱ. 8})$$

$$r_d = k_d \exp(\beta \theta / RT) \quad (\text{Ⅱ. 9})$$

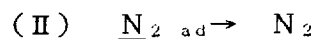
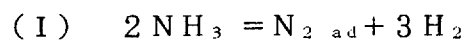
があり、窒素ガスの金属への吸着などによく成立する。 r_a と r_d はそれぞれ表面積 1 cm² 当たりの吸着と脱着の速度、 p は気体の分圧、 θ は吸着率、 k_a 、 k_d 、 α および β は定数である。(Ⅱ. 8) 式と (Ⅱ. 9) 式を等しいと置くと

$$\theta = (RT / \alpha + \beta) \ln [(k_a / k_d) p] \quad (\text{Ⅱ. 10})$$

がえられ、Frumkin - Temkin 吸着式である[8]。また、鉄触媒によるアンモニア分解反応の実測速度式が Winter により与えられている[9]。

$$r = k p_{\text{NH}_3}^{1.0} p_{\text{H}_2}^{-1.5} \quad (\text{Ⅱ. 11})$$

今、アンモニア分解過程を次のような平衡にある素反応群 (Ⅱ. 1, 2, 3 および 5) 式をまとめた (Ⅰ) の過程と律速素反応 (Ⅱ) とにわけて



と表わし、鉄表面からの窒素脱離が律速段階と考える。これは反応過程における窒素の同位元素のトレーサー法によって実験的に確かめられている[10]。このことから実験式

(Ⅱ. 9) 式によって、 NH_3 分解速度が議論できるとしているが、(Ⅱ. 10) 式の p に対し吸着窒素 ($\text{N})_{\text{ad}}$ と平衡にある仮想上の P^* なる量 (仮想的圧力) を導入し[6, 7]、かつ $(\alpha / \alpha + \beta) = 0.5$ とおき、分解速度

$$r = k_d \{ (k_a / k_d Kp(T)) \}^{1/2} (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1/2} \quad (\text{Ⅱ. 12})$$

を導出している。 $Kp(T)$ は NH_3 合成反応の平衡定数である。右辺 $\{ \}$ 内の項は定数となるので (Ⅱ. 12) 式は実験式 (Ⅱ. 11 式)

$$r = k p_{\text{NH}_3}^{1.0} p_{\text{H}_2}^{-1.5} = k (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1/2} \quad (\text{Ⅱ. 11'})$$

と一致する論旨である。(Ⅱ. 11') 式は $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合ガスの p_{NH_3} を高くすれば

分解速度が速くなる事を表わしており、各 p_{NH_3} に対する $(p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1/2}$ と r の関係と解離平衡後の各 p_{NH_3} の計算値を併せて表補Ⅱ. 1に示した。例えば、 $p_{\text{NH}_3} =$

表補Ⅱ. 1 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合ガスの p_{NH_3} と NH_3 分解速度と解離平衡後の p_{NH_3} , $T = 773 \text{ K}$, $(p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2} = 10^5 \text{ Pa})$

p_{NH_3} / kPa	p_{H_2} / kPa	NH_3 分解速度 $r = k (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1/2}$	解離平衡後の p_{NH_3} / Pa
0.5	999.5	$4.47 \times 10^{-4} k^*$	
1.0	999.0	$1.00 \times 10^{-3} k$	0.9
2.0	998.0	$2.00 \times 10^{-3} k$	1.4
3.0	997.0	$3.00 \times 10^{-3} k$	2.0
4.0	996.0	$4.00 \times 10^{-3} k$	2.7
5.0	996.0	$5.03 \times 10^{-3} k$	3.4
6.0	994.0	$6.05 \times 10^{-3} k$	4.0
7.0	993.0	$7.07 \times 10^{-3} k$	4.7
8.0	992.0	$8.09 \times 10^{-3} k$	5.4
9.0	991.0	$9.12 \times 10^{-3} k$	6.0
10.0	990.0	$1.01 \times 10^{-2} k$	6.9

* k には多くの研究者が演繹過程で P^* を含ませているが、 r と窒化との関係を実験的に確かめれば、あえて P^* を考慮しなくとも良い。

10 kPa の混合ガスの p_{NH_3} は解離平衡後のわずか約 7 Pa に減少することが分かる。この差が窒化に利用できる最大の窒素量である。表補Ⅱ. 2に参考のため p_{NH_3} が $0.1 \times 10^5 \sim 0.95 \times 10^5 \text{ Pa}$ と高い分圧の場合も示したが、 p_{NH_3} 分解速度は p_{NH_3}

表補Ⅱ-2 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合ガスの p_{NH_3} と NH_3 分解速度

p_{NH_3} / 10^5 Pa	p_{H_2} / 10^5 Pa	NH_3 分解速度, $r = k (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1/2}$	分解速度の増大
0.1	0.9	$0.117 k$	1.00
0.2	0.8	$0.280 k$	2.40倍
0.3	0.7	$0.512 k$	4.37倍
0.4	0.6	$0.861 k$	7.36倍
0.5	0.5	$1.41 k$	12.1 倍
0.6	0.4	$2.37 k$	20.3 倍
0.7	0.3	$4.26 k$	36.4 倍
0.8	0.2	$8.94 k$	76.4 倍
0.9	0.1	$28.46 k$	243.0 倍
0.95	0.05	$84.97 k$	726.0 倍

の増大とともに著しく速くなることが分かる。表補Ⅱ． 3は NH_3 分圧が高い領域における $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合ガスの平衡窒素分圧 (p_{N_2}) との関係を示した。

表補Ⅱ． 3 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合ガスの p_{NH_3} と平衡窒素分圧 (p_{N_2}) との関係

温度 T / K	平衡定数 Kp / atm^{-2}					
773	5.53×10^{-6}					
$p_{\text{NH}_3} / 10^5 \text{ Pa}$	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
$p_{\text{N}_2} / 10^3 \text{ Pa}$	4.88	9.52	18.2	26.1	33.3	40.0

すなわち、鉄の窒化が NH_3 の吸着解離過程において進むと考えれば；反応 (Ⅱ． 5) 式の N_2 形成以前の NH_3 の解離速度が窒素溶解量を左右し、高い p_{NH_3} が表面窒素濃度を高くすると考えられる。以下、窒化層形成厚さに対する NH_3 分圧の影響を検討した結果を補って追加する。

補Ⅱ． 2 実験方法と結果および考察

補Ⅱ． 2. 1 実験方法

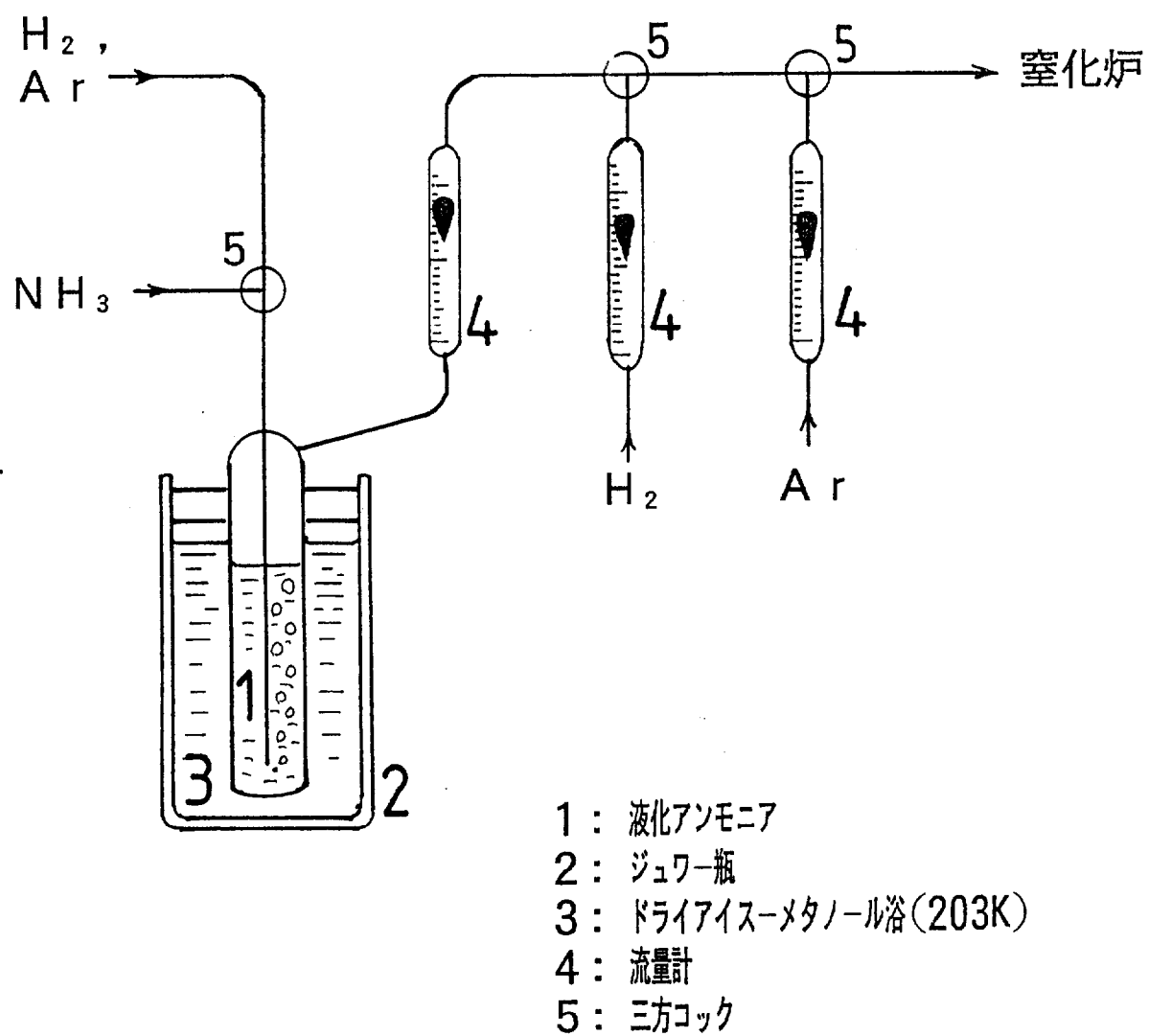
実験試料として、本研究シリーズにおいて使用してきた SUS304 鋼（ステンレス協会頒布の腐食試験用溶体化処理鋼、 SUS304-78 鋼）を用いた。その化学組成は第2章の表2． 1に示してある。 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系ならびに $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガスの調整装置の概略図を図補Ⅱ． 1に示した。実験に先立ち、まずアンモニアを203 Kに冷却したドライアイス-メタノール浴に浸したガラス容器の中に通じて液化させ、あらかじめ十分な量を蓄えておく。この時の NH_3 の蒸気圧は約 10^4 Pa （約0． 1気圧）であるので、これに一定量の H_2 あるいは Ar を吹き込み、これらを担体にして窒化炉に送り込む。図補Ⅱ． 1に示したように、途中でさらに同じガスで希釈すれば 10^4 Pa 以下の NH_3 分圧を持った混合ガスを得ることができる。これを従来通りの窒化装置に送り込み SUS304 鋼試験片に所定の処理を施した。表補Ⅱ． 4に実験条件をまとめて示した。

表補Ⅱ． 4 窒化条件

窒化条件	混合ガス系	
	$\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系	$\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系
窒化時間 / ks	14． 4	14． 4
窒化温度 / K	772-873	773-798
NH_3 分圧/ kPa	0． 5-10． 0	0． 5-5． 0
混合ガス流量 / $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	13． 3*	13． 3

* $800 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

表補Ⅱ． 5は、液化アンモニア中をバブルさせたキャリアーガスと希釈ガスの流量の割合に対する混合ガスの p_{NH_3} をまとめたものである。例えば203 Kの液化アンモニア中に H_2 をバブルさせ、それを $1.33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) の流量に調節し、それに



図補 II. 1 NH_3 - H_2 系, NH_3 - Ar 系混合ガス調整装置概略図

表補Ⅱ-5 ρ_{NH_3} 調整に対するキャリアーガス (H_2 、 Ar) と
希釈ガス (H_2 、 Ar) の流量

NH_3 分圧 / kPa	液化 NH_3 中を通ずる キャリアーガス流量		希釈ガス流量	
	/ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	/ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)
0.5	2 / 3	40	38 / 3	760
1.0	4 / 3	80	36 / 3	720
2.0	8 / 3	160	32 / 3	640
3.0	12 / 3	240	28 / 3	560
4.0	16 / 3	320	24 / 3	480
5.0	20 / 3	400	20 / 3	400

$12 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($720 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) の H_2 をさらに送り込めば 1.0 kPa の ρ_{NH_3} を持った $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系混合ガスとなる。

以上のような方法で、 ρ_{NH_3} が 10 kPa (0.1 atm) 以下における雰囲気の下での実験を行った結果を以下に示す。

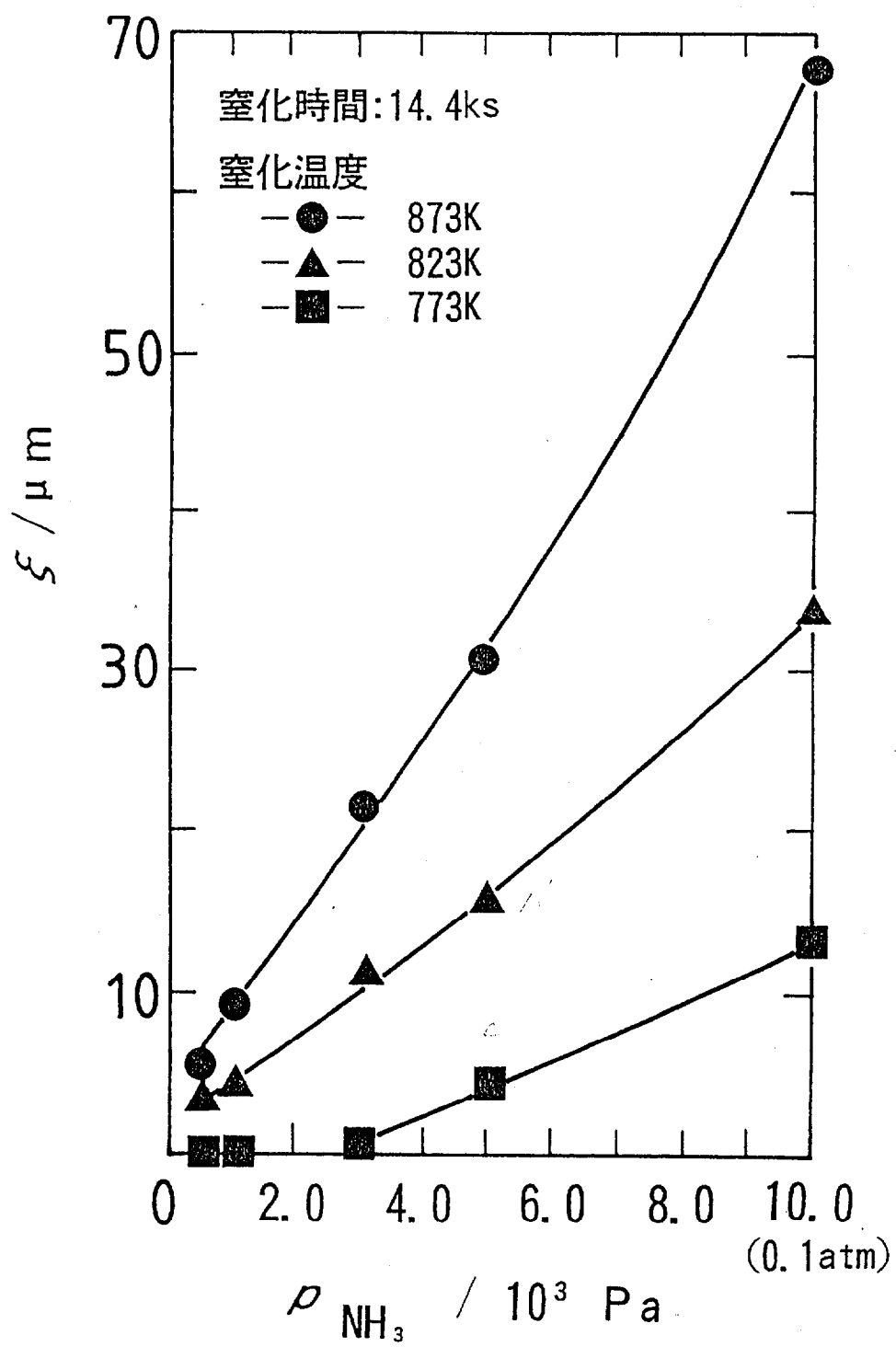
補Ⅱ. 2. 2 実験結果および考察

図補Ⅱ. 2 および 3 にそれぞれ $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系および $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガスにおける ρ_{NH_3} とその下で形成された窒化層厚さとの関係を各温度ごとに示した。

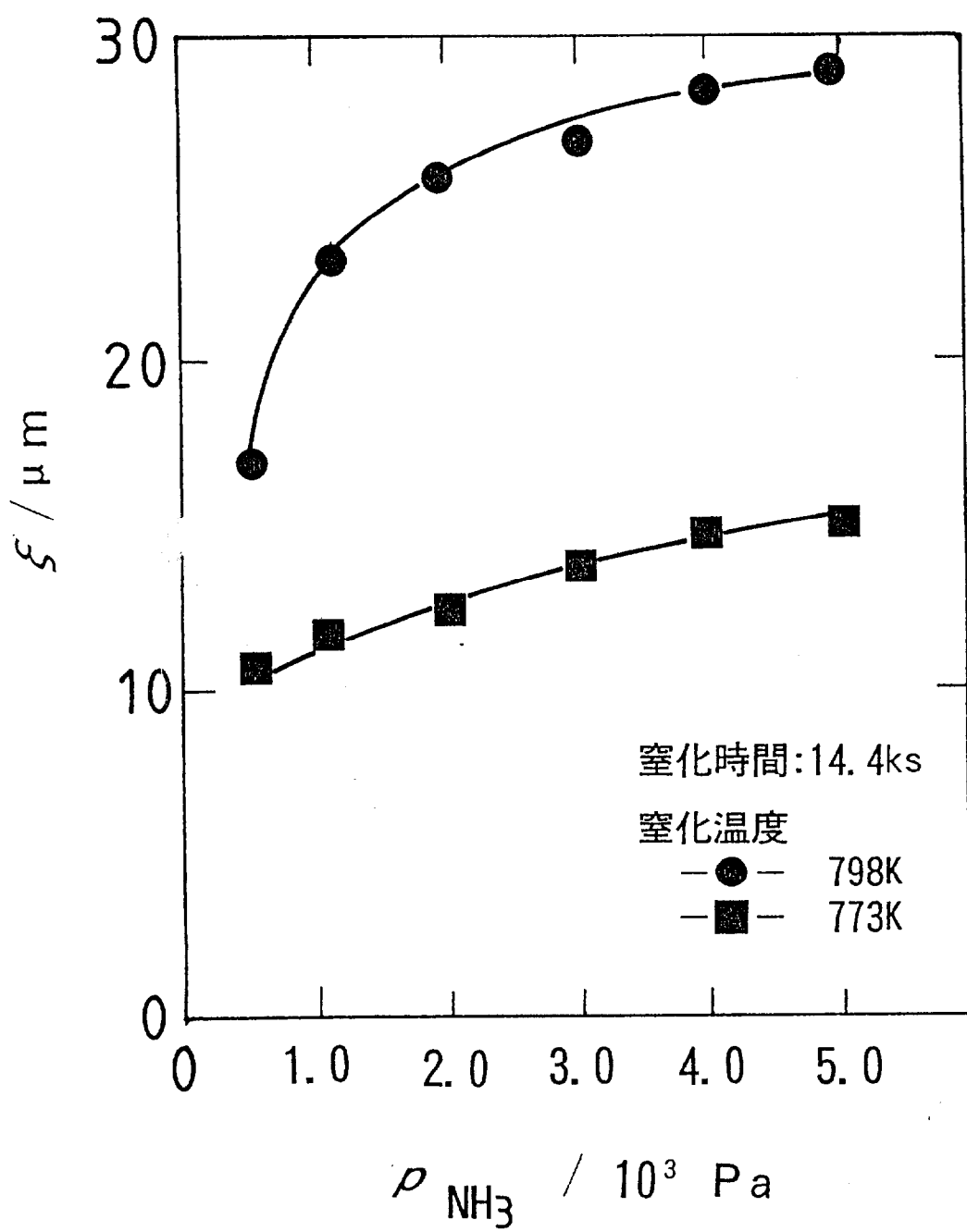
補Ⅱ. 2. 2. 1 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系雰囲気による窒化

図補Ⅱ. 2 から分かるように $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系混合ガス中における窒化では、窒化層の厚さは ρ_{NH_3} に比例して著しく増大する傾向を示した。しかし 773 K の場合、 ρ_{NH_3} が 3.0 kPa 以下では窒化層は形成されなかった。表補Ⅱ. 1 によれば、 3.0 kPa の時の NH_3 分解速度は $3.0 \times 10^{-3} k$ であるが、この k には混合ガス中の ρ_{NH_3} が同温の $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{NH}_3$ 系の平衡 NH_3 分圧からどのくらい離れているかの内容を含んだ係数でもあるので、 773 K の場合は $3.0 \times 10^{-3} k$ と表されこの値が窒化層を形成するためには十分でなかったものであろう。つまり (Ⅱ. 11) 式の定数項 k が温度によって左右される要因を担っており、直観的にはアンモニアの解離度が低温ほど小さいという現象につながる。つまり、 ρ_{NH_3} が同じでも温度によって (Ⅱ. 11) 式の k が異なり SUS304 鋼の窒化層形成に影響を与えていることが分かる。上述のように 773 K においては、 $\rho_{\text{NH}_3} = 3.0 \text{ kPa}$ では窒化層が形成されないが、 823 K および 873 K では同一の ρ_{NH_3} でも明らかに窒化層が形成されることが実験結果が示している。

さて図補Ⅱ. 2 の結果で最も特徴的な現象は、同温度、同時間 (14.4 ks) で種々 ρ_{NH_3} を変えて窒化した結果、各温度の窒化層の厚さがほぼ ρ_{NH_3} に比例して形成された点である。これは同一温度下の結果であるので、窒化層成長はその温度における SUS304 鋼中の窒素の化学拡散定数が決定する問題である。つまり、SUS304 鋼の窒化



図補II. 2 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合ガスの NH_3 分圧と窒化層厚さの関係



図補II. 3 NH_3 - Ar 混合ガスの NH_3 分圧と窒化層厚さの関係

層が放物線則にしたがって成長すれば、放物線速度定数 k_p は p_{NH_3} に比例して著しく大きくなると言う結果を示している。鋼の浸炭過程の場合、炭素の拡散係数は炭素濃度が高ければ若干大きくなることは知られている[1]が、図補Ⅱ. 2の結果ほどに著しくはない。

さて、表補Ⅱ. 1に示したように平衡後のアンモニア分圧は約1～7 Paと混合ガス中の p_{NH_3} に比べると極端に小さい。これは実際に窒化に有効な窒素は混合ガス中のアンモニアにあることを示している。図補Ⅱ. 2中における各平衡アンモニア分圧に対応する各混合ガスの p_{NH_3} は0.5 kPa～10.0 kPaであるので、この p_{NH_3} を高くすれば、(Ⅱ. 11式)から解離速度も速くなり、結果として解離吸着窒素原子 ($\underline{N}_{\text{ad}}$) の被覆率が増え、SUS304鋼表面から溶解する窒素 ($\underline{N}_{\text{soi}}$) 量も増大する。この結果、表面固溶窒素の高濃度化(高窒素ポテンシャル化)が達成されることが考えられる。

また一方、拡散などにおける粒子の流れについては、駆動力 ($\text{grad}_T \mu_i$) に比例して粒子の平均速度 (v_i) が決まり、現象論的理論に基づけば次の関係がある[11, 12]。

$$v_i = -B_i \cdot \text{grad}_T \mu_i \quad (\text{Ⅱ. 13})$$

B は易動度である。また単位断面積当りの粒子の流れ (j_i) は、濃度 (c_i) と平均速度 (v_i) の積で表わされ

$$\begin{aligned} j_i &= c_i v_i = -c_i B_i \cdot \text{grad}_T \mu_i \\ &= -c_i B_i (\delta \mu_i / \delta c_i) \cdot \text{grad}_T c_i \end{aligned} \quad (\text{Ⅱ. 14})$$

一般的なFickの第1法則

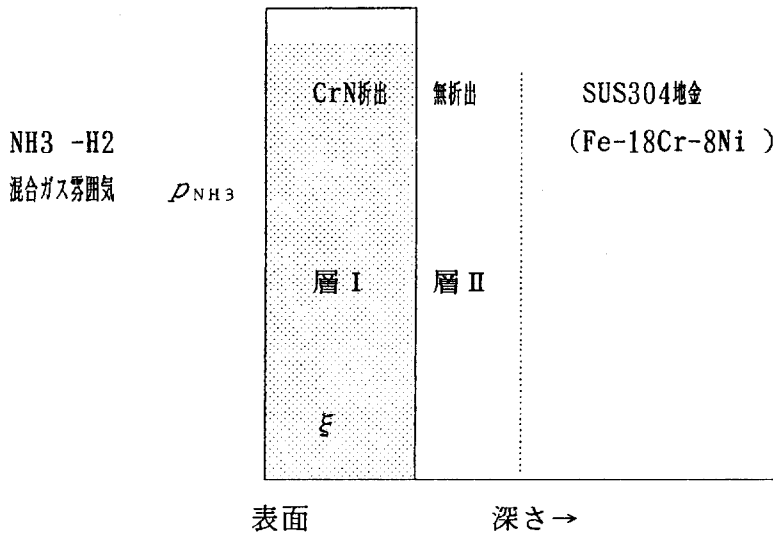
$$J = -D \cdot \text{grad } c \quad (\text{Ⅱ. 15})$$

に対して $D_i^* = c_i B_i (\delta \mu_i / \delta c_i)$ とおき、 D_i^* を化学拡散係数と呼ぶ。ゆえに、窒化層成長が放物線則にしたがって成長する場合は、その成長速度定数は D_i^* に依存することになる。例えば一定温度、一定時間において形成される窒化層の厚さは窒素の化学ポテンシャル勾配が急なほど(表面窒素濃度; $\underline{N}_{\text{soi}}$ が高いほど)厚くなり、窒化量も増えることが推論される。また、 B_i は定常状態の粒子の平均速度 v_i と粒子に作用する力 (X_i) との比で定義され、 $v_i = B_i X_i$ である。さらに、 B_i は一定の温度の媒質中では一定であるので、 X_i を粒子の流れに対する駆動力とすれば、一般的に v_i (例えば D_i^*) は X_i ($\text{grad}_T \mu_i$) に比例する。以下これについての検討である。

補Ⅱ. 2. 2. 2 放物線速度定数とアンモニア分圧との関係

気体中の1化学成分が固相表面に溶け込み内部に拡散する過程は、良く知られているように拡散方程式をある境界条件の下で解く手法により記述される。たとえば、 NH_3 雰囲気においてSUS304鋼が加熱され、鋼表面から窒素が溶け込み、鋼成分のCrが固

窒素と化合してCrNを析出しながら図補Ⅱ．4のように拡散が進む過程を考える[13]。



図補Ⅱ．4 SUS304鋼中にCrNが析出する場合[13]

今、窒素は層Ⅱの先端まで拡散方程式を満足する形で単一拡散すると考える。つまり層Ⅰ/層Ⅱ界面の窒素濃度を c_N とし、この濃度に達した位置でCrNが析出すると考える。さてこの場合、表面から層Ⅰ/層Ⅱの界面に拡散してくる窒素原子($\underline{N}_{\text{sol}}$)の流束(j_{flux})は、層Ⅰの厚さを ξ とすると

$$j_{\text{flux}} = D_N c_s / \xi \quad (\text{Ⅱ. 16})$$

となる。 D_N は窒素の拡散定数、 c_s は表面窒素濃度である。さらに層Ⅰ/層Ⅱ界面に接した層Ⅱ内のCrが拡散してくる窒素と結合してCrNを生成し層Ⅰが成長するので、その成長速度を $d\xi/dt$ 、層Ⅱ内のCr濃度を c_{Cr} 、比例定数を ν と置けば層Ⅰ/層Ⅱ界面で $\underline{N}_{\text{sol}}$ が固定される速度(j_{fix})は

$$j_{\text{fix}} = \nu c_{\text{Cr}} (d\xi/dt) \quad (\text{Ⅱ. 17})$$

となる。定常状態で $j_{\text{flux}} = j_{\text{fix}}$ であるので

$$\nu c_{\text{Cr}} (d\xi/dt) = D_N c_s / \xi \quad (\text{Ⅱ. 18})$$

(Ⅱ. 18) 式を $t=0$, $\xi=0$ の初期条件で解くと

$$\xi^2 = (2 D_N c_s / \nu c_{\text{Cr}}) t$$

が得られ、 $(2 D_N c_s / \nu c_{Cr})$ は放物線速度定数 (k_P) となる。いま、 D_N を Nernst-Einstein の関係 ($D_i = B_i k_B T$) できまる窒素の拡散定数とすると νc_{Cr} は一定であるので、 k_P は c_s に比例することになる。

$$k_P = (2 D_N / \nu c_{Cr}) c_s \quad (\text{II. 19})$$

さて、アンモニア分解過程において c_s は吸着窒素原子濃度 (N_{ad}) に比例し、 N_{ad} はアンモニア分圧 (p_{NH_3}) とその分解速度 (r) に比例すると考えられる。結局、 c_s は r に比例する。例えば、 $NH_3 - H_2$ 混合ガスを取上げた場合、(II. 11) 式の Winter の NH_3 分解速度式に基づけば、

$$c_s = \phi r = \phi k (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^{1/2} \quad (\text{II. 20})$$

ϕ は定数である。(II. 20) 式を (19) 式に代入して

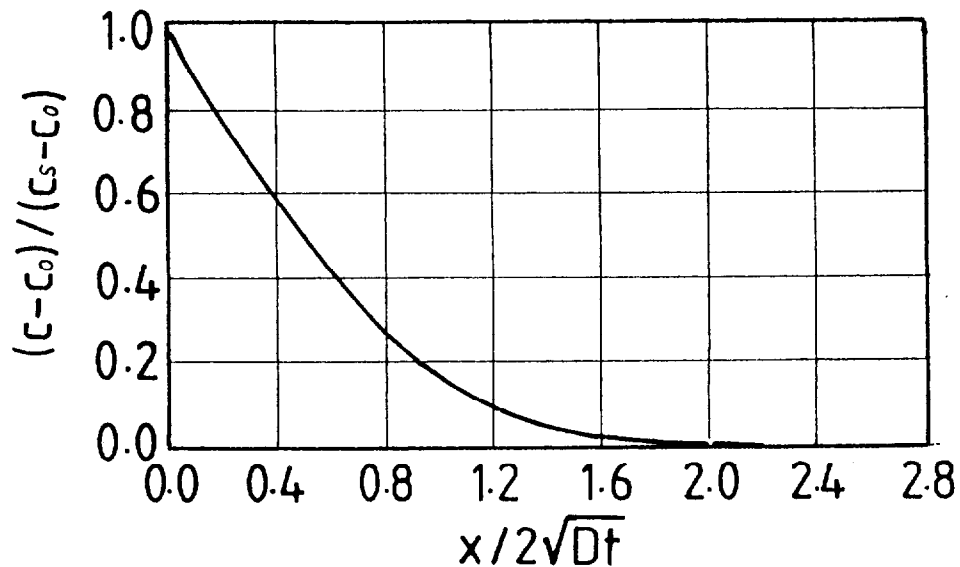
$$\begin{aligned} k_P &= (2 D_N / \nu c_{Cr}) \phi k (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^{1/2} \\ &= C_P (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{II. 21})$$

が求まる。ここに $C_P \{= (2 D_N / \nu c_{Cr}) \phi k\}$ は定数である。すなわち、 $NH_3 - H_2$ 混合ガスによる窒化の場合、 p_{NH_3} と p_{H_2} は相補関係にあるので、一般的な窒化層成長速度は $(p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^{1/2}$ に比例する。つまり、以上の考察が妥当であれば、 p_{NH_3} が高いほど窒化層厚さ (ξ) は厚く形成されるはずである。図補 II. 2 の実験結果、 p_{NH_3} と ξ との関係、および後に示す窒化層の光学顕微鏡組織は (II. 21) 式の間接関係をはっきりと証明した。この結果は、固溶原子の表面から内部への拡散速度が気/固相界面の化学ポテンシャルの高さに比例して速くなるという現象を著しく倍率の高い拡大鏡で覗くようにして見せてくれた珍しい例である。繰返すが温度、時間一定の下での浸炭反応を含む表面浸透拡散機構において、拡散原子 (X) の気相中の化学ポテンシャル (μ_X) を変化させても、通常それは $\mu_X \leq 1$ に過ぎないので、固相中の原子 X の拡散深さに及ぼす μ_X の影響を実験的に顕著な観察事実として認識することは難しいのである。

さて、浸炭などに対する単一拡散機構は Fick の第 2 法則を基礎にした次の式により取り扱われる。

$$(c - c_0) / (c_s - c_0) = 1 - \text{erf} (x / 2\sqrt{D t}) \quad (\text{II. 22})$$

ここに c_0 は固体内の拡散物質の初濃度、 c_s は表面濃度、 c は深さ x における濃度である。また $\text{erf} (x / 2\sqrt{D t})$ は Gauss の誤差関数、 D は拡散定数であるが溶質濃度および濃度勾配によらない定数として取扱われる。図補 II. 5 は $(c - c_0) / (c_s - c_0)$ と $(x / 2\sqrt{D t})$ の関係のグラフである。図補 II. 5 から $(c - c_0) / (c_s - c_0)$

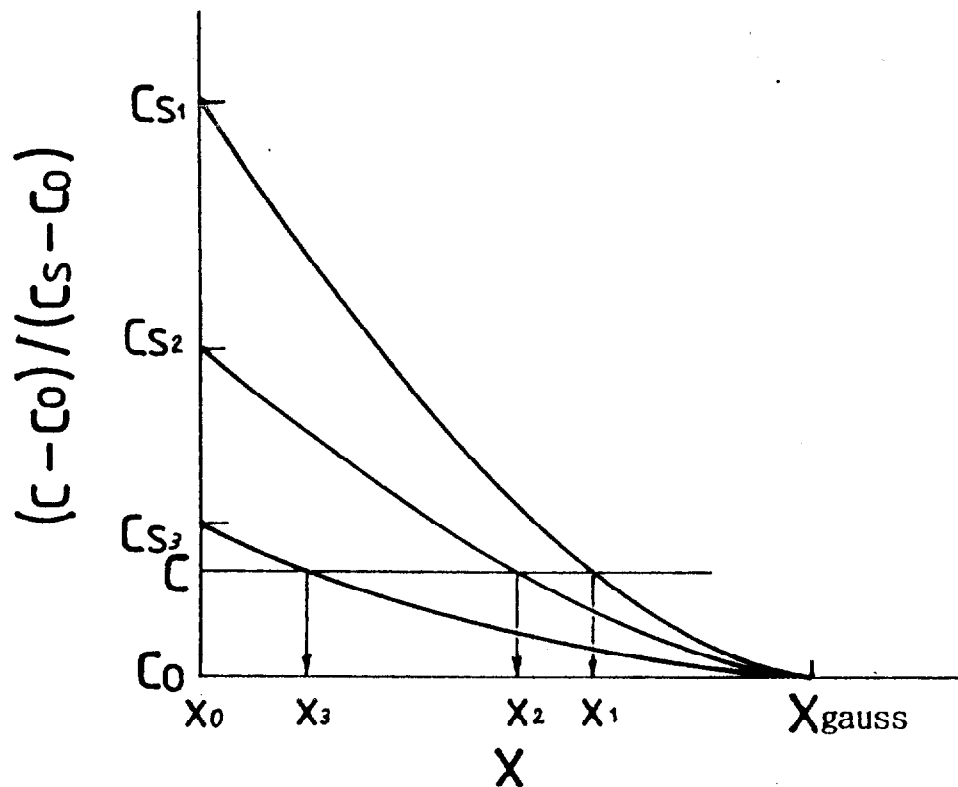


図補II. 5 $(c - c_0) / (c_s - c_0)$ と $x / 2\sqrt{Dt}$ の関係

は $(x / 2\sqrt{Dt})$ のみの関数である。また、 c_0 が稀薄で、かつ $c \geq c_0$ であれば $(c - c_0) / (c_s - c_0) \ll 1$ であり、(II. 22) 式は

$$(c / c_s) = 1 - \operatorname{erf}(x / 2\sqrt{Dt}) \quad (\text{II. 22'})$$

と書き表わせる。この結果、 c を示す深さは c_0 の位置と一致し、総拡散深さ x の位置にほとんど合致する。図補II. 5の詳しい数表によれば、 $(x / 2\sqrt{Dt}) = 2.0$ 以上では $(c - c_0) / (c_s - c_0)$ は急減し、2.85では小数点以下第4位まで零となる。つまり $c \ll 1$ であれば (c / c_s) の値の減少が c_s の増加に対して極めて小さいということである。これは t を一定にとれば、 c_s を変えてもこの拡散方程式はほぼ同一の深さ x を与えることである[1]。図補II. 6は図同. 4を基にした模式図である。 c_s は表面窒素濃度であり、前述のとおり p_{NH_3} が高いほど高濃度となる。 c_{s1} 、 c_{s2} および c_{s3} はそれぞれ異なった p_{NH_3} の下で対応する表面窒素濃度である。 c はCrNが析出する窒素濃度である。 c_{s1} 、 c_{s2} および c_{s3} に応じて窒素はそれぞれ異なった濃度勾配を持ち、ながら表面から内部に拡散するが、それぞれの拡散深さは x_{quass} (総拡散深さ) で等しいことを示している。この議論は窒素の内部への拡散速度に対する化学ポテンシャル勾配の影響を無視したものであるが、例えば、CrNの溶解度積がある窒素濃度 c で決まれば、拡散によって到達したこの c の位置でCrNの析出する。その深さは c_{s1} 、 c_{s2} および c_{s3} に対応する順に x_1 、 x_2 および x_3 となる。 c の濃度が上下すればこの深さも変化するが、浸炭などで炭素拡散定数の濃度依存性は実験事実として知られていることか、いずれの議論においてもアンモニア分圧が高ければ表面窒素濃度が高くなり、SUS 304鋼の窒化層が速く成長することが結論される。



図補II. 6 表面溶質濃度 (c_s) と総拡散深さ (x_{gauss}) の関係、但し、 D および t を一定とした場合

さて、混合ガス中の NH_3 がどの程度窒化に有効であるかとの問題に対しては、詳らかな研究はほとんど見当たらないが、比較的低温において NH_3 を鉄に作用させると解離された窒素はほとんどすべて窒化鉄形成に費やされ窒素ガスの発生は暫時認められない事実は報告されている[14]。高温になると窒化鉄の形成と共に窒素ガスの発生するのは経験的な事実である。鉄-窒素系状態図には γ' 、 ϵ および δ 各相の鉄窒化物が存在し、温度と $p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}$ 比によって鉄表面に形成される化合物は異なることは、Lehrer の詳しい研究があるが[15]、 NH_3 分解および合成反応速度の触媒としての鉄の作用に対しては、この点に特別の考慮は払われてはいないようである。しかし、鉄鋼の窒化反応の立場から NH_3 の分解速度を取り扱う場合、上のような議論から p_{NH_3} と表面窒素濃度（窒素の化学ポテンシャルとその勾配）が窒化層の形成と特にその成長速度に対してどの様に影響を及ぼすかは重要な問題であることが分かった。

補II. 2. 2 3 アンモニアの窒化能について

窒素ガスによる鉄への窒素固溶の研究は多くの研究者によって行われてきた[16-19]。しかし、それぞれ測定された窒素溶解量はアンモニア窒化に比べていずれの結果も格段に

低い。Atkinson と Bodsworth はオーステナイトおよび含Ni オーステナイト鋼の NH_3 および窒素による窒化を検討した[20]。その結果、例えば 1083 K において 1.9 wt % Ni 合金に窒素ガスを作用させれば約 0.0324 wt % の窒素が固溶して平衡したのに対し、同温の NH_3 ガス窒化では約 2.0 wt % の窒素が固溶した（約 62 倍）。窒素ガスでの固溶実験の結果は Sieverts の法則を満足するものであるが、いずれの場合でも上の例のとおり固溶窒素量は極端に少ないのが共通した結果である。この点は余り顧みられて検討されてはいないようであるが、鉄触媒上の NH_3 分解反応の律速段階が吸着窒素分子の脱離であるとすれば、 NH_3 解離により生じた窒素原子が吸着分子になる以前の過程で、例えば、 $(\cdot\text{NH}_2)_{\text{ad}}$ の状態でその価電子が鉄の自由電子との結合性により鉄中にとりこまれ、たやすく溶解すると考えられる。一方、窒素分子は非常に強い 3 重結合 ($\text{N}\equiv\text{N}$ の結合エネルギーは約 946 kJ mol^{-1} で、単結合 $\text{N}-\text{N}$ の 3 倍の値よりもさらに共鳴エネルギーのため約 460 kJ mol^{-1} も安定[21]) が特徴である。また、窒素分子は金属鉄表面に化学吸着しないことも知られており、高温においても容易に解離しがたい。吸着窒素分子の解離度は NH_3 に比べ相当小さいと考えられる。つまり、窒素分子吸着鉄表面の窒化ポテンシャルはずっと低く、溶解平衡に達するまでには、諸研究者がとった手段のように事実上非常に長い時間（数日間）を掛かることになる。

逆に NH_3 の場合、鉄の二重触媒作用（合成、解離）により解離速度が迅速になる結果、(II. 1～4) 式の過程が速やかにすすみ、アンモニアの窒化能が強まり鉄中の窒素量（窒化物形成を含み）が著しく増大するものであろう。表補 II. 1 から分かるように 100 % NH_3 ガスを利用すれば、幅広い温度域において著しく高いアンモニアの窒化能を維持しながら、つまり、十分な N_{ad} を維持して窒化処理ができるのである。

補 II. 2. 2. 4 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系雰囲気による窒化

図補 II. 3 は NH_3 を Ar によって希釈した混合ガスによって SUS 304 鋼を窒化した結果である。 p_{NH_3} は 0.5 kPa (0.005 気圧) から 5.0 kPa (0.05 気圧) の間である。この混合ガス系でも p_{NH_3} が低下すると窒化層厚さが減少する傾向にあるが、 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系の場合とは著しく異なった結果が得られた。つまり $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系では 773 K 窒化処理の場合、 p_{NH_3} が 3.0 kPa 以下では窒化層が形成されなかったが、 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系においては p_{NH_3} が 0.5 kPa の場合でさへも約 $10 \mu\text{m}$ の窒化層が形成されたことである。さらに p_{NH_3} の増加と ξ との関係は $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系における場合の比例的関係ではなく、逆に p_{NH_3} の増加はあまり ξ の成長に寄与していないような結果が得られた。しかし、一方では同じ p_{NH_3} をもつ両混合ガスの同温の ξ を比較すると、例えば $p_{\text{NH}_3} = 5.0 \text{ kPa}$ の場合 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系の ξ はわずか約 $4 \mu\text{m}$ でしかないが、 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系の ξ は約 $16 \mu\text{m}$ に達し、4 倍の厚さの窒化層が形成された。両混合ガス系の特徴を吟味してみると、 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系の H_2 は NH_3 解離平衡系の成分として明らかに関与すると同時に、実験式ながら (11) 式、 $r = k (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1/2}$ の解離速度 r の要因として関係し、数式上、 $p_{\text{H}_2}^3 \rightarrow 0$ で、 $r \rightarrow \infty$ である。すなわち p_{H_2} の減少は NH_3 の解離を速くするように作用することが分かる。

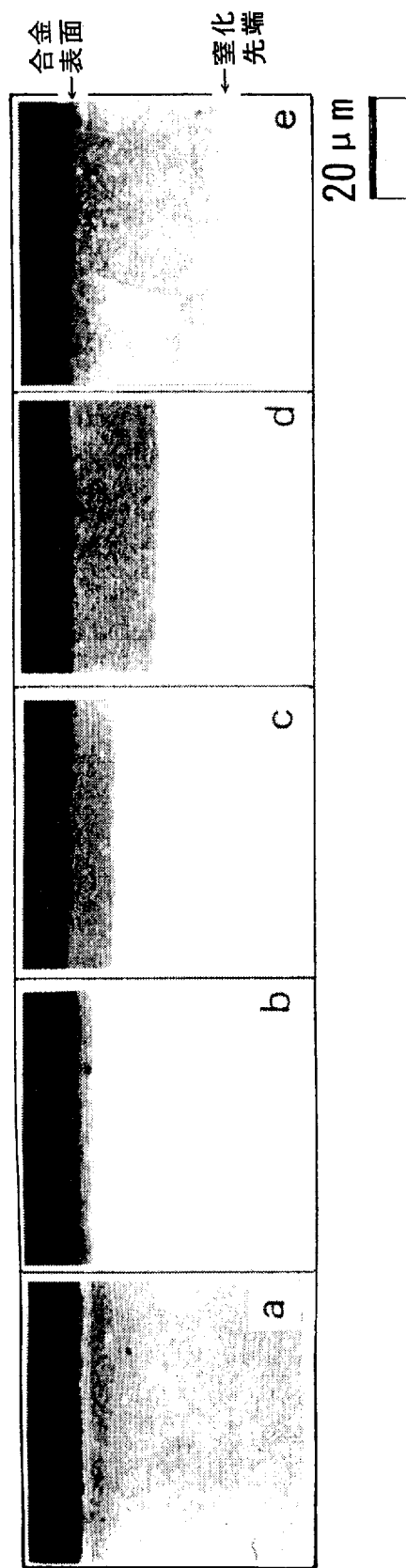
さて、 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系の Ar は H_2 とは異なり、単に NH_3 の希釈ガスとして p_{NH_3} を下げるだけの存在である。周知の通り、 NH_3 の解離平衡定数 (K_p) は平衡系の全圧が関係し、 NH_3 の解離度は p_{NH_3} が低いほど大きい。つまり、 Ar 希釈により混合ガスの p_{NH_3} は低下するものの解離度は高くなる。その結果 SUS304 鋼表面で解離し、窒化に寄与する窒素原子数は余り変化しないものと考えられる。このような見地に立てば、 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガスにおいて外見的に観察された「 p_{NH_3} の増加があまり δ の成長に寄与しない」と見える現象は、逆に「 p_{NH_3} の低下は NH_3 の解離度を高め、 δ を著しく減少にさせない」結果と見ることができる。この現象は両混合ガス系によって形成された窒化層の光学顕微鏡組織の違いにも顕著にあらわれている。次節においてそれを示す。

補Ⅱ. 2. 2. 5 窒化層の光学顕微鏡組織

図補Ⅱ. 7および8は、それぞれ $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系および $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガス雰囲気において得られた SUS304 鋼の窒化層組織写真である。腐食液は常用のマーブル試薬である。図補Ⅱ. 7 (a) - (e) は $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系における p_{NH_3} 変化に対する窒化層組織とその厚さ変化を示したものである。823 K, 14.4 k sの窒化処理である。窒化層厚さが p_{NH_3} に著しく依存して成長している様子がはっきり分かる。また、窒化層は SUS304 鋼地金より灰黒色に腐食されている。

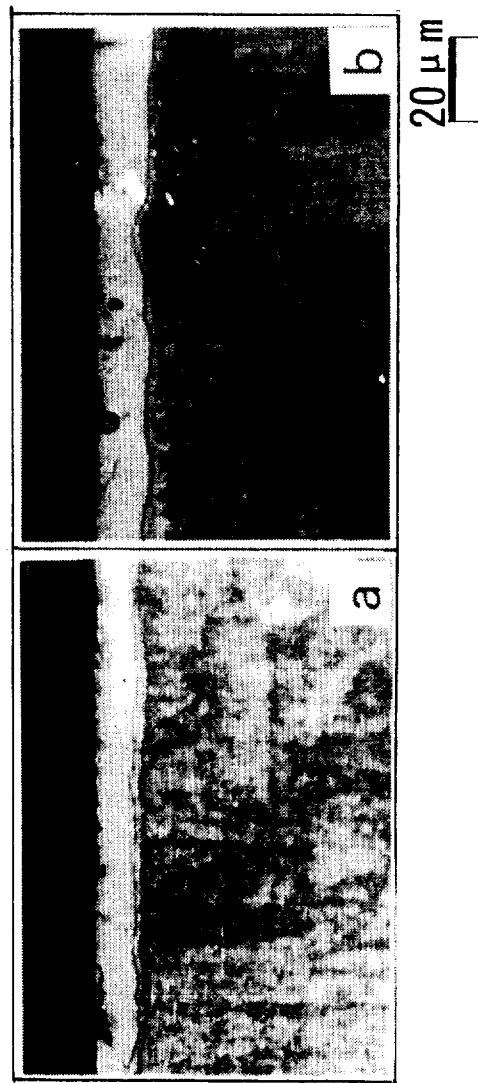
一方、 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガス雰囲気において773 K, 14.4 k s窒化した組織を図補Ⅱ. 8 (a) と (b) に示した。 SUS304 鋼地金は黒灰色に腐食されているにもかかわらず、窒化層は白色を呈し腐食されない様子は γ_{SN} 相と同様の特徴である。つまり、 $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガスは $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系の場合よりも多量の窒素を SUS304 鋼表面に供給することができる特徴を持っていることが分かる。この様な観点からこの窒化層厚さと組織変化を考えると、773 Kという温度は十分促進的な窒化層成長が観察される温度域にあるので、 Ar 希釈を緩和して p_{NH_3} を徐々に上げて行けば、ある分圧を境に窒化層の著しい成長が観察されることが期待される。また窒化促進現象の発現に至るまでの潜伏時間を考えれば長時間窒化の観察も必要であろう。

以上、 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 系および $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ 系混合ガスの p_{NH_3} を変えて SUS304 鋼を窒化した結果と考察を追補として述べてきたが、放物線速度定数に及ぼす p_{NH_3} の影響は極めて著しいことが判明し、かつ混合ガス系の違いによる窒化挙動も一様ではないことの一端が伺われた。この様な見地からこの追補実験結果は今後さらに詳しい検討を著者に要請する結果となった。例えば種々の p_{NH_3} 分圧下における窒化層成長過程を時間および温度をパラメータとしての検討などがその端緒であろう。



図補II. 7 NH_3 - H_2 系混合ガス系における窒化層厚さと NH_3 分圧の関係

p_{NH_3} : a ; 0.5kPa, b ; 1.0kPa, c ; 3.0kPa, d ; 5.0kPa, and e ; 10.0kPa
 窒化温度; 823K, 窒化時間; 14.4ks



図補II. 8 NH_3 -Ar 系混合ガス系における窒化層厚さと NH_3 分圧の関係

p_{NH_3} : a ; 1.0kPa, b ; 5.0kPa.
 窒化温度; 773K, 窒化時間; 14.4ks

文献

- [1] Taylor, J., ; J.Iron Steel Inst., March (1950) 257..
- [2] 内田莊祐著 ガス熱処理、p.179, 日刊工業新聞社刊、(昭和36年)
- [3] Guiraldenq, P., ; "DIFFUSION DANS LES METAUX" 1978, Techniques de l'ingenieur
平野賢一・岡田 健訳、技術者の拡散入門、p.109,. 共立出版、(昭和59年)
- [4] 例えば河上益夫著 金属理化学(下)、p.281, 山海堂、(昭和22年)
- [5] 渡瀬武男; 日本化学会誌 54, (1933) 110.
- [6] 慶伊富長著、触媒反応速度論、p.224-227, 地人書館、(1964).
- [7] 大木道則、田中元治、田丸謙二編.; 化学反応とその機構(上)、p.18-26,
岩波書店、(1981)
- [8] 慶伊富長著; エンジニアリング・サイエンス講座19, 反応速度論、p83, 共立出版
(1976) Winter, E.; Z.Physik.Chem., 13 (1931) 401.
- [9] Winter, E.; Z.Physik.Chem., 13 (1931) 401.
- [10] 今中利信; 触媒反応, p.5-6, 培風館、(1975).
- [11] 深井 有著; 拡散現象の物理 p.11-16 朝倉書店、(1988).
- [12] 安藤安俊、阿竹 徹、丸山俊夫訳; JMA 材料科学、金属の高温酸化、 p.36-42.
内田老鶴圃、(1986)
- [13] 笛木和雄; 日金属学会誌 14 (1975) 125.
- [14] Ecologie, G.T., ; Metal Treat., 18 (1951) 419.
- [15] Lehrer, E., ; Z.Elektrochem., 36 (1930) 383.
- [16] 盛 利貞、一瀬英爾、小山信二、諸岡 明; 水曜会誌、14 (1962) 509-512.
- [17] 増本健 奈賀正明、今井勇之進、; 日金属学会誌 34 (1970) 195.
- [18] 盛 利貞、新名恭三、一瀬英爾、諸岡 明; 日金属学会誌 27 (1962) 49.
- [19] 盛 利貞、新名恭三、一瀬英爾、小山信二; 日金属学会誌 27 (1962) 53.
- [20] Atkinson, D. and Bodsworth, C., ; J. Iron Steel Inst., June (1970) 587.
- [21] L.Pouling 著、; THE Nature of the Chemical Bond. 小泉正夫訳、化学結合論改訂
版、p169-172, 共立出版 (昭和38年)