

# 窒化のシミュレーションモデル に関する調査

有本 享三



**Arimotech Ltd.**

2008/12/5

# 目 次

1. はじめに.....	1
2. 窒化研究の経緯.....	2
2.1 窒化に関する初期の研究.....	2
2.1.1 ガス窒化プロセス.....	2
2.1.2 鉄-窒素系の平衡状態図.....	5
2.1.3 窒素の吸着・拡散・溶解.....	9
2.2 1930年代のガス窒化に関する実用研究.....	9
2.2.1 窒化鋼.....	9
2.2.2 ステンレス鋼・鋳鉄.....	17
2.2.3 残留応力・変形.....	18
2.3 炭素鋼および窒化鋼に関する実験的研究.....	18
2.4 ステンレス鋼に関する実験的研究.....	23
2.6 シミュレーションを用いた研究.....	35
3. 窒化のシミュレーションの概要.....	48
3.1 窒化の進行過程とそのモデル.....	48
3.2 窒化シミュレーションの構成.....	49
3.3 窒化シミュレーションソフトの現状と将来.....	50
4. 窒化反応の平衡状態.....	52
4.1 反応ガスと固溶窒素の平衡.....	52
4.1.1 アンモニアの分解反応.....	52
4.1.2 アンモニアガス窒化における反応.....	54
4.1.3 Fe-N系のG-T状態図.....	57
4.2 窒素固溶の鉄の熱力学モデル.....	59
4.2.1 結晶格子と格子間位置.....	59
4.2.2 固溶体の副格子モデル.....	61
4.3 Fe-N系の熱力学アセスメントによる平衡状態図.....	62
4.4 Fe-Nを有する多元系の平衡状態.....	66
4.5 窒化物の生成標準自由エネルギーと溶解度積.....	67
4.5.1 窒化物の生成標準自由エネルギー・温度線図.....	67
4.5.2 固溶体中での窒化物の生成と溶解度積.....	70
4.5.3 溶解度積に関するその後の研究.....	77
5. 窒素の固体内拡散と表面物質移動.....	80
5.1 窒素の固体内での拡散.....	80
5.1.1 固体内における窒素の拡散方程式.....	80
5.1.2 初期条件と境界条件.....	81

5.1.3 多成分系での拡散.....	82
5.2 窒素の表面物質移動現象.....	82
5.2.1 アンモニア窒化.....	83
5.2.2 プラズマ窒化.....	86
5.3 窒化における拡散現象の計算例.....	88
5.4 拡散方程式の有限要素法による定式化.....	89
6. 化合物層の成長モデル.....	90
6.1 成長モデル研究の経緯.....	90
6.1.1 酸化膜の成長モデル.....	90
6.1.2 内部酸化層の成長モデル.....	91
6.2 純鉄における化合物層の成長.....	93
6.2.1 <i>Schwerdtfeger</i> らのモデル.....	93
6.2.2 <i>Somers</i> と <i>Mittemeijer</i> のモデル.....	96
7. 窒化物の析出を伴う拡散モデル.....	102
7.1 析出を伴う拡散モデルの開発の経緯.....	102
7.2 窒化物の析出を伴う拡散モデル.....	104
7.2.1 <i>Sun</i> と <i>Bell</i> のモデル.....	104
7.2.2 <i>Schacherl</i> らのモデル.....	111
7.2.3 <i>Christiansen</i> らのモデル.....	112
7.2.4 <i>楠見</i> らのモデル.....	113
8. 窒化による応力・ひずみ発生モデル.....	114
8.1 窒化プロセスにおける変形と応力・ひずみ.....	114
8.2 各種ひずみのモデル.....	114
9. まとめ.....	117
APPENDIX A. 窒化シミュレーションの特性データ.....	118
A.1 基本データ.....	118
A.2 格子定数.....	120
A.2.1 鉄.....	120
A.2.2 鉄.....	121
A.2.3 $\gamma$ - $Fe_4N_{1-x}$ .....	121
A.2.4 $\epsilon$ - $Fe_2N_{1-z}$ .....	122
A.2.5 ステンレス鋼の拡張オーステナイト.....	123
A.3 拡散係数.....	124
A.3.1 $\alpha$ 鉄.....	124
A.3.2 $\gamma$ 鉄.....	125
A.3.3 $\gamma$ - $Fe_4N_{1-x}$ .....	126
A.3.4 $\epsilon$ - $Fe_2N_{1-z}$ .....	127
A.3.5 ステンレス鋼の拡張オーステナイト.....	128

A.4 鉄1原子当りの体積および密度 .....	129
A.4.1 鉄1原子当りの体積.....	129
A.4.2 密度.....	130
A.5 熱膨張係数，拡散膨張係数および変態膨張係数 .....	132
A.5.1 熱膨張係数.....	132
A.5.2 拡散膨張係数.....	133
A.5.3 変態膨張係数.....	134
A.6 熱伝導特性.....	135
A.7 応力・ひずみ特性.....	135
A.7.1 オーステナイト鋼の強度特性.....	135
参考文献.....	139

# 1. はじめに

窒化プロセスでは、窒素が環境から部品に侵入・拡散し、一般にその一部が窒化物の生成に寄与する。窒化に関する研究は古くから行なわれてきたが、近年では、現象の定量的な解明がシミュレーション技術によって試みられるようになってきている。しかし、窒化現象のメカニズムが完全に理解されているとはいえず、また、窒化のシミュレーションソフトについても過去の理論的研究のすべてを反映したものが実現するまでには至っていない。

シミュレーションで用いられる手法やモデルは過去の実験および理論的研究からもたらされるものであり、したがってこれらの本質を理解するためには窒化研究の経緯を把握しておく必要がある。しかし、現在のところ、窒化の研究について広範にレビューを行なった著作は見当たらない。今回、実用的な窒化シミュレーションソフトの開発のために過去の研究を調べる機会を得たが、その結果をとりあえずまとめて本資料のような形で残しておくことにした。なお、窒化のシミュレーションでは、実用部品に対して窒素の濃度分布、化合物層と拡散層の成長、さらには残留応力・変形を予測する機能が要求される。応力・変形に関する事項まで含まれていることが、この資料の特徴ではないかと考える。

以下、第2章では、文献調査に基づき、窒化プロセスに関する研究の経緯を簡単にまとめる。そして、第3章から以降は、シミュレーションのモデル化において必要な項目を個別に取上げていく。すなわち、まず、第3章では窒化シミュレーションの概要について述べ、その機能および開発の方向性を明確にする。第4章では窒化反応の平衡状態における関係式、そして第5章では拡散現象の基本事項、表面での物質移動、さらには有限要素法による定式化について述べる。第6章と第7章では、それぞれ化合物層の成長モデルおよび窒化物の析出を伴う拡散モデルに関する過去の研究を集約する。第8章では、窒化プロセス中での応力・ひずみの発生の取扱いについて述べる。最後に、Appendix A では窒化のシミュレーションで必要となる各種の特性データについてまとめる。

## 9. まとめ

本資料では、窒化プロセスに関する過去の多数の研究について、駆け足ではあるが取りまとめを行なった。特に窒化現象に対する理論的な研究のレビューはまだ見うけられないようであるので、このような試みにはそれなりの意味があるのではないかと思っている。過去の真摯な研究をこのようにして概観すると、この分野における何かオーソドックスな道筋が見えてくるような気がする。

今回、この調査に基づき、筆者は有限要素法に基づく独自のシミュレーションソフトを開発することができた。そして、まだ不十分な状態ではあるが、ステンレス鋼の低温窒化における各種の現象に適用した。まず、Christiansen ら(2006)の窒化層の進展に関するシミュレーションが妥当であることを確認し、さらに、同様の実験から得られた窒化後の残留応力(Christiansen と Somers, 2004b)に対する予測を試みた。この他に、SiENZ ら(2002)による片側窒化ステンレス鋼薄板の曲りのその場測定に対してシミュレーションを適用し、妥当な結果を得ることができた。以上の成果は、ドイツ Bremen で開催された“2nd International Conference on Distortion Engineering”で報告している(Arimoto ら, 2008)。

窒化シミュレーションの大部分の研究には、従来、差分法によるプログラムが用いられてきたが、今回、有限要素法に基づくシミュレーションソフトが開発されたことによって、未解明な現象への取組みが新たに可能になるものと考えられる。なお、Appendix A では、窒化のシミュレーションで必要となる特性データの集約を試みたが、まだまだ不十分であることは明白である。

なお、窒化は、浸炭焼入れ、高周波焼入れなどと比較して現象が緩やかであるため、発生する変形や残留応力の予測についても、現時点では別種の問題点はあるが、比較的容易ではないかと感じている。いずれにしても、有限要素法に基づくシミュレーションにとっての新しい対象であるので、今後とも地道な取組みが必要となる。

## 参考文献

- Ågren, 1979, "A Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Phase Diagrams", *Metall. Trans.*, Vol. 10A, pp. 1847-1852.
- Almen, J. O. and Black, P. H., 1963, "Residual stresses and fatigue in metals", McGraw-Hill. (宮川松男, 今井邦典訳, 1964, "金属の残留応力と疲労", 日刊工業新聞社.
- Arimoto, K., Ikuta, F., Yamanaka, S. and Funatani, K., 2008, "Development of Simulation Tool for Predicting Distortion and Residual Stress in Nitrided Parts", 2nd International Conference on Distortion Engineering, Bremen, Germany, 17-19, September, pp. 461-469.
- ASM Committee on Nitriding, 1964a, "Gas Nitriding", in *ASM Metals Handbook - Vol. 2, "Heat Treating, Cleaning and Finishing Metals"*, 8th Edition, also in *Source Book on Nitriding*, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 107-121.
- ASM Committee on Nitriding, 1964b, "Liquid Nitriding", in *ASM Metals Handbook - Vol. 2, "Heat Treating, Cleaning and Finishing Metals"*, 8th Edition, also in *Source Book on Nitriding*, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 122-124.
- Bannykh, O. A., Zinchenko, V. M., Prusakov, B. A. and Syropyatov, V. Y., 1998, "Development of Nitriding in Russia", 11th Congress of IFHTSE, Florence.
- Bathe, K. J., "Finite Element Procedures", Prentice Hall, 1996.
- Bell, T., 1976, "Ferritic Nitrocarburizing", *Metals Engineering Quarterly*, May, 1976, in *Source Book on Nitriding*, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 266-278.
- Bell, T. and Akamatsu, K., Editors, 2001, "Stainless Steel 2000", Maney Publishing.
- Bohnenkamp, K., 1967, "Über das Nitrieren von Reineisen" *Arch. Eisenuttewes.*, Vol. 38, pp. 229-232.
- Bongartz, K., Jupton, D. F., and Schulten, R., 1980, "A Model to Predict Carburization Profiles in High Temperature Alloys," *Metall. Trans.*, Vol. 11A, pp. 1883-1893.
- Bongartz, K., Schulten, R., Quadackers, W. J., and Nickel, H., 1986, "A Finite Difference Model Describing Carburization in High-Temperature Alloys," *Corrosion*, Vol. 42, pp. 390-397.
- Bongartz, K., Quadackers, W. J., Schulten, R. and Nickel, H., 1989, "A Mathematical Model Describing Carburization in Multielement Alloy Systems," *Metall. Trans.*, Vol. 20A, pp. 1021-1028.
- Birks, N. and Meier, G. H., 1983, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", E. Arnold. (西田恵三, 成田敏夫共訳, 1988, "金属の高温酸化入門", 丸善).
- Brunauer, S., Jefferson, M. E., Emmett, P. H. and Hendricks, S. B., 1931, "Equilibria in the Iron-Nitrogen System", *J. of Amer. Chem. Soc.*, Vol. 53, pp. 1778-1786.
- Buchhagen, P. and Bell, T., 1996, "Simulation of the Residual Stress Development in the Diffusion Layer of Low Alloy Plasma Nitrided Steels", *Computational Materials Science*, Vol. 7, pp. 228-234.
- Busby, P. E., Hart, D. P. and Wells, C., 1956, "Diffusion of Nitrogen in Iron", *Trans. AIME*, Vol. 206, pp. 686-687.
- Christiansen, T. and Somers, M. A. J., 2004a, "Determination of Concentration Dependent Diffusion Coefficients of Nitrogen in Expanded Austenite (S-phase)" in "Low Temperature Surface Hardening of Stainless Steel", Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark, pp. 83-105.
- Christiansen, T. and Somers, M. A. J., 2004b, "Simultaneous Determination of Stress and Composition Profiles in Expanded Austenite Obtained by Low Temperature Gaseous Thermochemical Treatment of AISI 316" in "Low Temperature Surface Hardening of Stainless Steel", Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark, pp. 217-245.
- Christiansen, T., Dahl, K. V. and Somers, M. A. J., 2006, "Simulation of Nitrogen Concentration Depth Profiles in Low Temperature Nitrided Stainless Steel", *Defect and Diffusion Forum*, Vols. 258-260, pp. 378-382.
- Christiansen, T., Dahl, K. V. and Somers, M. A. J., 2008, "Nitrogen Diffusion and Nitrogen Depth Profiles in Expanded Austenite: Experimental Assessment, Numerical Simulation and Role of Stress", *Materials Science and Technology*, Vol. 24, 2008, pp. 159-167.
- Christiansen, T. and Somers, M. A. J., 2006a, "Controlled Dissolution of Colossal Quantities of Nitrogen in Stainless Steel", *Metall. and Mater. Trans. A*, Vol. 37, pp. 675-682.
- Christiansen, T. and Somers, M. A. J., 2006b, "Evaluation of Diffusion Coefficients from Composition Profiles - the Influence of Trapping", *Defect and Diffusion Forum*, Vols. 258-260, pp. 384-389.
- Crank, J., 1975, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press.
- Darken, L. S. and Gurry, R. W., 1953, "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill.
- Daves, W. and Fischer, F. D., 1994, "Finite Element Simulation of the Development of Residual Stresses during

- Nitriding under Consideration of the Micromechanical and Metallurgical Processes”, *Material Science Forum* Vols. 163-165, pp. 713-718.
- Du, H. and Ågren, J., 1995, “Gaseous Nitriding Iron – Evaluation of Diffusion Data of N in  $\gamma$  and  $\delta$  Phases,” *Z. Metallkd.*, Vol. 86, pp. 522-529.
- Du, H. and Ågren, J., 1996, “Theoretical Treatment of Nitriding and Nitrocarburizing of Iron,” *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 27A, pp. 1073-1080.
- Du, H., Somers, M. A. J. and Ågren, J., 2000, “Microstructural and Compositional Evolution of Compound Layers during Gaseous Nitrocarburizing,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, pp. 195-211.
- Durantou, P., Devaux, J., Larreur, M., Fortunier, R. and Bergheau, J.-M., 2004 “Three-Dimensional Numerical Simulation of the Nitriding Process”, *J. Phys. IV France*, Vol. 120, pp. 777-783.
- Dyson, D. J. and Holmes, B., 1970, “Effect of Alloying Additions on the Lattice Parameter of Austenite,” *J. Iron Steel Inst.*, Vol. 277, pp. 469-474.
- Eisenhut, O. and Kaupp, E., 1930, “Das System Eisen-Stickstoff Nach Röntgenographischen Untersuchungen”, *Z. Elektrochem.*, Vol. 36, pp. 392-404.
- Emmett, P. H., Hendricks, S. B. and Brunauer, S., 1930, “The Dissociation Pressure of  $\text{Fe}_4\text{N}$ ”, *J. of Amer. Chem. Soc.*, Vol. 52, pp. 1456-1464.
- Epstein, S., 1929, “Observations on the Iron-Nitrogen System”, *Trans. ASST*, Vol. 16, No. 5, Nitriding Symposium, pp. 19-65.
- Fast, J. D., 1965, “Interaction of Metals and Gases, Vol. 1: Thermodynamics and Phase Relations”, Academic Press Inc.
- Fast, J. D., 1976, “Gases in Metals”, The Macmillan Press Ltd.
- Fast, J. D. and Verrijp, M. B., 1954, “Diffusion of Nitrogen in Iron”, *JISI*, Vol. 176, pp. 24-27.
- Fast, J. D. and Verrijp, M. B., 1955, “Solubility of Nitrogen in Alpha-Iron”, *JISI*, Vol. 177, pp. 337-343.
- Ferguson, P. and Jack, K. H., 1983, *Proceedings of the Heat Treatment 1981 Conference*, Metal Society, London, pp. 158-163. (未入手)
- Firrao, D., De Benedetti, B. and Rosso, M., 1979, *Metall. Ital.* Vol. 71, p. 373(未入手)
- Fisher, M. S. and Shaw, Z., 1937, “The Mechanism of Nitride-Hardening”, *JISI*, Vol. 136, pp. 143-167.
- Fry, A., 1923, “Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl. Ein neues Oberflächen-härtungsverfahren”, *Stahl und Eisen*, Vol. 43, pp. 1271-1279.
- Fry, A., 1932, “The Theory and Practice of Nitrogen Case-Hardening”, *JISI*, Vol. 125, pp. 191-222.
- Fountain, R. W. and Chipman, J., 1958, “Solubility and Precipitation of Vanadium Nitride in Alpha and Gamma Iron”, *Trans. Metall. Soc. of AIME*, Vol. 212, pp. 737-748.
- Grabke, H. J., 1968, “Reaktionen von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen I. Zur Kinetik der Nitrierung von Eisen mit  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -Gemischen und der Denitrierung”, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* Vol. 72, pp. 533-541.
- Grabke, H.J., 1994, “Kinetics of Gas-Solid Interactions”, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 154, pp. 69-85.
- Grieverson, P. and Turkdogan, E.T., 1964a, “Kinetics of Reaction of Gaseous Nitrogen with Iron Part I: Kinetics of Nitrogen Solution in Gamma Iron”, *Trans. AIME*, Vol. 230, pp. 407-414.
- Grieverson, P. and Turkdogan, E.T., 1964b, “Kinetics of Reaction of Gaseous Nitrogen with Iron Part II: Kinetics of Nitrogen Solution in Alpha Iron”, *Trans. AIME*, Vol. 230, pp. 1604-1609.
- Hansen, M. and Anderko, K., 1958, “Constitution of binary alloys”, 2nd ed., McGraw-Hill. (Previous ed. published as “Der Aufbau der Zweistofflegierungen”, Springer, 1936)
- Hekker P. M., Rozendaal H. C. F. and Mittemeijer E.J., 1985, “Excess Nitrogen and Discontinuous Precipitation in Nitrided Iron-Chromium Alloys”, *J. Mater. Sci.*, Vol., pp. 718-729.
- Heumann, T., 1992, “Diffusion in Metallen”, Springer-Verlag. (藤川 辰一郎 訳, 2005, “金属における拡散—純金属および合金における拡散の基礎, 理論, 現象”, シュプリンガー・フェアラーク東京).
- Hillert, M. and Jarl, M., 1975, “A Thermodynamic Analysis of the Iron-Nitrogen System”, *Metall. Trans. A*, Vol. 6A, pp. 553-559.
- Hoffmann, R., Mittemeijer, E.J. and Somers, M.A.J. 1996, “Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburieren”, *Härtereitech. Mitt.*, Vol. 51, pp. 162-169.
- Homerberg, V.O. and Walsted, J.P., 1929, “A Study of the Nitriding Process - Part I”, reprinted from American Society for Steel Treaters (ASST) Nitriding Symposium, in *Source Book on Nitriding*, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 56-99.
- Hoar, T. P. and Price, L. E., 1938, “The Electrochemical Interpretation of Wagner’s Theory of Tarnishing Reactions”, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 34, pp. 867-874.

- Hosmani, S.S., Schacherl, R.E. and Mittemeijer, E.J., 2008, "Compound Layer Formation on Iron-Based Alloys Upon Nitriding; Phase Constitution and Pore Formation", *HTM*, Vol. 63, pp. 139-146.
- Jablonka, A., Harste, K., and Schwerdtfeger, K., 1991, "Thermomechanical Properties of Iron and Iron-Carbon Alloys: Density and Thermal Contraction," *Steel Research*, Vol. 62, pp. 24-33.
- Jack, K. H., 1951, "The Occurrence and the Crystal Structure of  $\alpha$ '-Iron Nitride; a New Type of Interstitial Alloy Formed During the Tempering of Nitrogen-Martensite", *Proc. Roy. Soc.* Vol. A208, pp. 216-224.
- Jones, B. and Morgan, H. E., 1932, "Investigations into the Nitrogen-Hardening of Steels: Part I - The Nitriding Properties of Nitralloy Steels, with Special Reference to the Effect of the Constituent Elements", *Carnegie Scholarship Memories*, Vol. 21, pp. 39-86.
- Jones, B., 1934, "Investigations into the Nitrogen-Hardening of Steels: Part III – The Nitriding of Steels Containing a Low Alloy Content of Chromium and Aluminium at Various Temperatures (Including Results Obtained by Two-Stage Nitriding)", *Carnegie Scholarship Memories*, Vol. 23, pp. 39-86.
- Jones, B., 1937, "Further Experiments on the Nitrogen-Hardening of High-Chromium and Austenitic Steels", *J. Iron and Steel Inst.*, Vol. 136, pp. 169-185.
- Jones, C.K., Sturges, D.J. and Martin, S.W., 1973, "Glow-Discharge Nitriding in Production", reprinted from *Met. Prog.*, Dec 1973, *Source Book on Nitriding*, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 186-187.
- Jost, W., 1952, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press.
- Kamminga, J. D. and Janssen, G. C. A. M., 2006, "Calculation of nitrogen depth profiles in nitrided multi-component ferritic steel", *Surface and coatings technology*, Vol. 200, pp. 5896-5901.
- Kreft, U., Hoffmann, F., Hirsch, T. and Mayr, P., 1995, "Formation of Residual Stresses in Compound Layer during Gas Nitriding Measured by In Situ Technique", *Surface Engineering*, Vol. 11, pp. 61-66.
- Kolozsvary, Z., 2002, "Residual Stresses in Nitriding", in Totten G. E., Howes M. and Inoue T., Eds. *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*, ASM International, pp. 209-219.
- Kooi, B. J., Somers, M. A. J., and Mittemeijer, E. J., 1996a, "Thermodynamics and Long-Range Order of Nitrogen in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>", *Met. and Mat. Trans.* Vol. 27A, pp. 1055-1061.
- Kooi, B. J., Somers, M. A. J., and Mittemeijer, E. J. 1996b, "An Evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>", *Met. and Mat. Trans.* Vol. 27A, pp. 1063-1071.
- Kunze, J., 1986, "Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams in the Iron-Nitrogen System", *Steel Res.*, Vol. 57, pp. 361-367.
- Larsson, H. and Ågren, J., 2004, "Gas Nitriding of High Vanadium Steels – Experiments and Simulations", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35A, pp. 2799-2802.
- Lehrer, E., 1930a, "Über Das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht", *Zeits. Elektrochemie*, Vol. 36, pp. 383-392.
- Lehrer, E., 1930b, "Magnetische Untersuchungen Über Das System Eisen-Stickstoff", *Zeits. Elektrochemie*, Vol. 37, pp. 460-473.
- Li, X-Y., Sun, Y. and Bell, T., 1999, "The Stability of the Nitrogen S-phase in Austenitic Stainless Steel", *Z Metallkd*, Vol.90, pp. 901-907.
- Lord A. E. and Beshers, D. N., 1966, "The Mechanical Damping of Iron from Room Temperature to 400 °C at 7 Megacycles/sec", *Acta Met.* Vol. 84, pp. 1659-1672.
- McQuaid, H.W. and Ketcham, W.J., 1928, "Some Practical Aspects of the Nitriding Process", reprinted from *Trans. ASST*, Vol 14, *Source Book on Nitriding*, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 1-25.
- Mailänder, R., 1936, "Eigenspannungen und Biegewechselfestigkeit verstickter Stahlproben", *Archiv Eisenhütten.*, Vol. 10, pp. 257-261.
- Maldzinski, L., Liliental, W., Tymowski, G. and Tacikowski, J., 1999, "New Possibilities for Controlling Gas Nitriding Process by Simulation of Growth Kinetics of Nitride Layers," *Surf. Eng.* Vol. 15, pp. 377-384.
- Marciniak, A., 1985, "Equilibrium and Non-equilibrium Models of Layer Formation during Plasma and Gas Nitriding", *Surface Engineering*, Vol. 1, pp. 283-288.
- Mehl, R. F., 1936, "Diffusion in Solid Metal", *Trans. AIME*, Vol. 122, pp. 11-56.
- Menthe, E. and Rie, K. T., 1999, "Further Investigation of the Structure and Properties of Austenitic Stainless Steel after Plasma Nitriding", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116-119, pp. 199-204.
- Mittemeijer, E. J. and Slycke, J. T., 1996, "Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon Imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres", *Surface Engineering*, Vol. 12, pp. 152-162.
- Naumann, F. K. and Langenscheid, G., 1965, "Beitrag zum System Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff", *Archiv*

- Eisenhütten., Vol. 36, pp. 677-682.
- Oettel, H. and Ehrentraut, B., 1985, "Makroskopische Eigenspannungen in der Verbindungsschicht gasnitrierter Stähle", HTM Härtereitechn. Mitt., Vol. 40, pp. 183-187.
- Oettel, H. and Schreiber, G., 1991, AWT-Tagungsband "Nitrieren und Nitrocarburieren," AWT, Wiesbaden, Germany, 1991, pp. 139-151. (未入手)
- Oettel, H. and Schreiber, G., 1994, "Calculation of Macro Stresses in Nitrided Steels", Proc. 4th Int. Conf. Residual Stresses, Soc. Exp. Mechanics, pp. 1285-1291.(未入手)
- Ohtani, H. and Hillert, M., 1991a, "A Thermodynamic Assessment of the Fe-N-V System", CALPHAD, Vol. 15, pp. 25-39.
- Ohtani, H. and Hillert, M., 1991b, "A Thermodynamic Assessment of the Fe-N-Ti System", CALPHAD, Vol. 15, pp. 41-52.
- Onsager, L., 1931a, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I," Physical Review, Vol. 37, pp. 405-426.
- Onsager, L., 1931b, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II," Physical Review, Vol. 38, pp. 2265-2279.
- Pauling, L., 1953, "General Chemistry", 2nd edition, (関集三, 千原秀昭, 桐山良一 訳, 1957, "一般化学上・下", 岩波書店).
- Pearson, J. and Ende, U. J. C., 1953, "The Thermodynamics of Metal Nitrides and of Nitrogen in Iron and Steel", J. I. S. I., Sep., pp. 52-58.
- Prigogine, I. and Kondepudi, D., 1999, "Thermodynamique," (妹尾学, 岩元和敏 訳, 2001, "現代熱力学-熱機関から散逸構造へ," 朝倉書店).
- Prenosil, B., 1965, "Kinetika Difuze Dusiku V Nitridu  $\epsilon$ ", Kovove Materialy, Vol. 3, pp. 69-87.
- Pye, D., 2003, "Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing", ASM International.
- Rozendaal, H. C. F., Mittemeijer, E. J., Colijn, P. F. and van der Schaaf, P. J., 1983, "The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron", Met. Trans. A., Vol. 14A, pp. 395-399.
- Saunders, N. and Miodownik, A. P., 1998, "CALPHAD—Calculation of Phase Diagrams— A Comprehensive Guide", Pergamon.
- Sawyer, C. B., 1923, "Nitrogen in Steel", Trans. Amer. Inst. Mining and Metall. Eng., Vol. 69, pp. 798-830.
- Schacherl, R. E., Graat, P. C. J., and Mittemeijer, E.J., 2004, "The Nitriding Kinetics of Iron-Chromium Alloys; The Role of Excess Nitrogen: Experiments and Modelling", Metall. and Mater. Trans., Vol. 35A, pp. 2004-3387.
- Schwerdtfeger, K., Grieveson P. and Turkdogan, E. T., 1969, "Growth Rate of Fe<sub>4</sub>N on Alpha Iron in NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> Gas Mixtures: Self-Diffusivity of Nitrogen", Trans. AIME, Vol. 245, pp. 2461-2466.
- Sergeson, R., 1929, "Investigation in Nitriding", reprinted from American Society for Steel Treaters (ASST) Nitriding Symposium, in Source Book on Nitriding, Unterweiser, P.M. and Gray, A.G., Ed., American Society for Metals, 1977, pp. 26-55.
- Shewmon, P. G., 1963, "Diffusion in Solids," (笛木和雄, 北澤宏一 訳, 1976, "固体内の拡散", コロナ社).
- Sienz, S., Mandl, S. and Rauschenbach, B., 2002, "In Situ Stress Measurements during Low-Energy Nitriding of Stainless Steel", Surface & Coatings Technology, Vol. 156, pp. 185-189.
- Smithells, C. J., 1937, "Gases and Metals", John Wiley and Sons, Inc., (若林良一, 1940, "金属とガス", 修教社書院)
- Somers, M. A. J., 2004, "Modelling Nitriding of Iron: From Thermodynamics to Residual Stress", Journal de Physique IV, Vol. 120, pp. 21-33.
- Somers, M. A. J. and Mittemeijer, E. J., 1990, "Development and Relaxation of Stress in Surface Layers; Composition and Residual Stress Profiles in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> Layers on  $\alpha$ -Fe Substrates", Metallurgical Transactions A Vol. 21A, pp. 189-204.
- Somers, M. A. J. and Mittemeijer, E. J., 1995, "Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron; Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides," Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 26A, pp. 57-74.
- Somers, M. A. J., van der Pers, N. M., Schalkoord, D. and Mittemeijer, E. J., 1989, "Dependence of the Lattice Parameter of  $\gamma'$  Iron Nitride, Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, on Nitrogen Content; Accuracy of Nitrogen Absorption Data", Met.Trans. A, Vol. 20A, pp. 1533-1539.
- Somers M. A. J., Kool B. J., Maldzinski L., Mittemeijer E. J., van der Horst A. A., van der Kraan A. M. and van der Pers N. M., 1997, "Thermodynamics and Long-Range Order of Interstitials in an H.C.P Lattice: Nitrogen in  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>", Acta Materialia, Vol. 45, pp. 2013-2025.
- Stevens, S. M., 1991a, "Nitrogen in Iron and Steel – Part 1- Physical Properties and Effects of Nitrogen in Iron", WRC Bull. 369, pp. 3-12.
- Stevens, S. M., 1991b, "Nitrogen in Iron and Steel – Part 2- The Diffusion of Nitrogen in Iron", WRC Bull. 369,

- pp. 13-17.
- Stevens, S. M., 1991c, "Nitrogen in Iron and Steel – Part 3- The Effect of Alloying Elements on the Solubility of Nitrogen in Iron", WRC Bull. 369, pp. 18-38.
- Stoney, G., 1909, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis", Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Vol. 82, pp. 172-175.
- Sun, Y. and Bell, T., 1997, "A Numerical Model of Plasma Nitriding of Low Alloy Steels," Materials Science and Engineering, Vol. A224, pp. 33-47.
- Sun, Y., Bell, T., Kolosvary, Z. and Flis, J., 1999, "Response of austenitic stainless steels to low temperature plasma nitriding", Heat Treat. Met., Vol. 26, pp. 9-16.
- Sun, Y., Newby, C., Strobach, E and Bell, T., 1993, "Nitrogen mass transfer during plasma nitriding", Conference: Environmental and Energy Efficient Heat Treatment Technologies, Beijing, China, 15-17, Sep., pp. 46-52.
- Tsuchiyama, T., Ito, H., Kataoka, K. and Takaki, S., 2003, "Fabrication of Ultrahigh Nitrogen Austenitic Steels by Nitrogen Gas Absorption into Solid Solution", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34, pp. 2591-2599.
- Uhlig, H. H., 1971, "Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering", 2nd ed. John Wiley. (松田誠吾, 松島巖共訳, 1974, "腐食反応とその制御", 産業図書)
- Unterweiser, P. M. and Gray, A. G., Ed., 1977, "Source Book on Nitriding – A Discriminative Selection of Outstanding Articles from the Periodical and Reference Literature", American Society for Metals.
- Wagner, C., 1933, "Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs", Z. phys. Chem., Vol. 21, pp. 25-41.
- Wagner, C., 1938, "The Mechanism of the Movement of Ions and Electrons in Solids and the Interpretation of Reactions between Solids", Trans. Faraday Soc., Vol. 34, pp. 851-859.
- Wagner, C., 1951, "Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals", in "Atom movements", American Society for Metals, Cleveland, pp. 153-173.
- Wagner, C., 1959, "Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen", Z. Elektrochem., Vol. 63, pp. 772-790.
- Wells, C. and Mehl, R. F., 1940, "Rate of Diffusion of Carbon in Austenite in Plain Carbon, in Nickel and in Manganese Steels," Trans. AIME, Vol. 140, pp. 279-306.
- Wells, C., Batz, W. and Mehl, R. F., 1950, "Diffusion Coefficient of Carbon in Austenite," Trans. AIME, Vol. 188, pp. 553-560.
- Wiegand, H., 1966, "Über den derzeitigen Stand der Nitrierung", Harterei-Techn. Mitt., Vol. 21, pp. 263-270.
- Wriedt, H. A., Gokcen, N. A. and Nafziger, R. H., 1987, "The Fe-N (Iron-Nitrogen) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, pp. 355-377.
- 有本享三, 2006, "熱処理シミュレーションとその検証-鋼製部品における熱処理変形・残留応力の発生原因の解明をめざして", (有)アリモテック.
- 石尾光太郎, 中嶋秀夫, 2006, "316LN ステンレス鋼の機械的特性に及ぼす窒素(N)の影響", 鉄と鋼, Vol.92, pp. 90-96.
- 石川信行, 白神哲夫, 佐藤 馨, 石黒守幸, 梶澤 均, 桑原美博, 1996, "ガス窒化処理による迅速窒化方法", 鉄と鋼, Vol. 82, pp. 164-169.
- 石澤命知, 1931, "窒素硬化鋼に就て", 機械學會誌, Vol.34, pp. 521-537.
- 石澤命知, 1932, "窒素硬化用鋼の炭素量の窒素硬化に及ぼす影響", 鉄と鋼, Vol.18, pp. 468-479.
- 石澤命知, 1933, "窒素硬化に及ぼす Al, Cr, Mn, Ni の影響", 鉄と鋼, Vol.19, pp. 736-743.
- 伊丹榮一郎, 高尾善一郎, 1933, "窒素硬化鋼材の研究", 鉄と鋼, Vol.19, pp. 865-892.
- 市井一男, 藤村侯夫, 高瀬孝夫, 1985, "イオン窒化処理した 18-8 ステンレス鋼の表面層組織と耐食性および硬さ", 熱処理, Vol. 25, pp. 191-195.
- 市井一男, 西本 明生, 中尾 和祺, 赤松 勝也, 2003, "オーステナイト系ステンレス鋼の低温窒化", 表面技術, Vol. 54, pp. 200-203.
- 市井一男, 2004, "オーステナイト系ステンレス鋼のイオン窒化--塩酸+過酸化水素水溶液で溶けない光沢硬化層"S"相の形成", ふえらむ, Vol. 9, pp. 80-83.
- 市村博司, 池永 勝, 2005, "薄膜の基礎と応用", 日刊工業新聞社.
- 茨木善朗, 佐々木 敏美, 1980, "窒化による球状黒鉛鑄鉄および炭素鋼(S35C)の変形について", 熱処理, Vol. 20, pp. 271-278.
- 今井勇之進, 1972, "鋼の合金元素としての窒素", 日本金属学会会報, Vol. 11, pp. 503-512.
- 今井勇之進, 石崎哲郎, 1951, "鋼に対する合金元素としての窒素(I)", 日本金属学会誌, Vol. A15, pp. 276-280.
- 内田荘祐, 1961, "ガス熱処理", 日刊工業新聞社.

- 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 今井孝一, 古都 敏, 国瀬 悟, 1978, “鉄鋼のイオン窒化における拡散層および化合物層の生成速度について”, 日本金属学会誌 Vol. 42, pp. 1066-1070.
- 大谷正康, 1971, “鉄冶金熱力学”, 日刊工業新聞社.
- 大西敬三, 塚田尚史, 鈴木公明, 三浦 立, 楠橋幹雄, 佐藤育男, 1985, “原子炉用極厚大型ステンレス鍛鋼品の製造と諸特性”, 火力原子力発電, Vol. 36, pp. 849-860.
- Granito Novi, 桑原秀行, 相澤龍彦, 2001, “プラズマ窒化による Fe-Cr 合金の組織及び硬さ傾斜の制御”, 粉体および粉末冶金, Vol. 48, pp. 494-500.
- 小川喜代一, 1963, “鋼の化学熱処理” 改正第 2 版, 養賢堂(初版 1957).
- 楠見和久, 瀬沼武秀, 末広正芳, 杉山昌章, 松尾征夫, 2000, “Ti 添加鋼の短時間窒化挙動と強化機構”, 鉄と鋼, Vol. 86, pp. 682-688.
- 桑原秀行, 高田 潤, 1992, “鉄合金のプラズマ処理-(II)-オーステナイト系鉄合金(Fe-18Cr-9Ni)のプラズマ窒化”, 粉体および粉末冶金, Vol. 39, pp. 318-321.
- 桑原秀行, 高田 潤, 1994, “鉄合金のプラズマ窒化”, 粉体および粉末冶金, Vol. 41, pp. 1341-1351.
- 源馬国恭, 河上 護, 1988, “オーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度の異常温度依存性”, 日本金属学会誌, Vol. 52, pp. 701-710.
- 源馬国恭, 2000, “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”, 東京工業大学博士論文(東京工業大学電子図書館 学位論文データベース).
- 幸田成康, 1973, “改訂 金属物理学序論,” コロナ社.
- 小沼光晴, 1986, “プラズマと成膜の基礎”, 日刊工業新聞社.
- 小藪重行, 1928, “窒化作用を鋼の表面硬化に応用の研究”, 鉄と鋼, Vol. 14, pp. 1138-1157.
- 斎藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫編訳, 1986, “金属の高温酸化”, 内田老鶴圃, (The Journal of Materials Education から含まれる論文を編纂したもの)
- 佐々木 敏美, 山田俊宏, 河野顕臣, 青柳正久, 1977, “低炭素鋼のガス窒化特性におよぼす Si 量の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 41, pp. 381-385.
- 佐藤俊一, 1928, “特殊鋼に対する窒素の影響及窒素に由る表面硬化法に就て”, 鉄と鋼, Vol. 14, pp. 683-694.
- 佐藤俊一, 1930, “窒化鋼の単極電位差に就て”, 鉄と鋼, Vol. 16, pp. 79-98.
- 佐藤俊一, 1931, “窒化鐵に含まるゝ原子状水素に就て”, 鉄と鋼, Vol. 17, pp. 626-632.
- 佐藤俊一, 1932, “二種の窒化鐵の關係に就て”, 鉄と鋼, Vol. 18, pp. 942-951.
- 佐藤吉彦, 1984, “ガス窒化およびイオン窒化における窒化特性に及ぼす Mn の影響”, 熱処理, Vol. 24, pp. 143-146.
- 室井, 1924, “鐵鋼中に於ける窒素, 新膚焼入法” (抄録), 鉄と鋼, Vol. 10, pp. 71.
- 末広正芳, J. Ågren, 1999, “新しい相変態解析シミュレーションソフト-DICTRA”, まてりあ, Vol. 38, pp. 629-632.
- 鈴木信一, 谷 健二, 1993, “ガス窒化加工における硬化層深さの評価”, 熱処理, Vol. 33, pp. 92-97.
- 鈴木信一, 星野 薫, 横溝 学, 谷 健二, 1994, “鋼の窒化加工による変形”, 熱処理, Vol. 34, pp. 151-156.
- 鈴木信一, 内藤 賢一郎, 1995, “鋼の窒化層の特性におよぼす Cr および Al の影響”, 鉄と鋼, Vol. 81, pp. 655-660.
- 須藤 一, 1988, “残留応力とゆがみ”, 内田老鶴圃, 1988.
- 高瀬孝夫, 1975, “塩浴による表面硬化について”, 日本金属学会会報, Vol. 14, pp. 99-109.
- 高瀬孝夫, 1980, “鋼の表面硬化法としての窒化”, 鉄と鋼, Vol. 66, pp. 1423-1434.
- 高田 潤, 松本宏之, 桑原秀行, 1992, “鉄合金のプラズマ処理(I) Fe-Cr 合金のプラズマ窒化”, 粉体および粉末冶金, Vol. 39, pp. 314-317.
- 武井格道, 島田春夫, 横大路照男, 1969, “領域における鋼中炭窒化物析出量の算定方法について”, 鉄と鋼, Vol. 55, pp. 497-503.
- TI 生, 1916, “鋼中に於ける窒素の影響”, 鉄と鋼, Vol. 2, pp. 399-404.
- 錦織清治, 1932, “鉄-窒素系合金の状態図に就いて”, 金属の研究, Vol. 9, pp. 490-510.
- 錦織清治, 1934, “鋼の窒化に関する基礎的研究”, 電気製鋼, Vol. 10, pp. 307-358.
- 西沢泰二, 1973, “鉄合金の熱力学(第 3 回)”, 日本金属学会会報, Vol. 12, pp. 331-335.
- 西沢泰二, 2005, “ミクロ組織の熱力学”, 日本金属学会.
- 日本学術振興会・製鋼第 19 委員会, 1966, “鉄鋼と合金元素・上” 誠文堂新光社, pp. 593-721.(委員: 今井勇之進, 執筆: 石崎哲郎)
- 日本金属学会, 1996, “金属物理化学,” 丸善.
- 日本鉄鋼協会編, 1969, “鋼の熱処理, 改訂 5 版,” 丸善.
- 廣田鋼蔵, 1983, “触媒発見の一章”, 化学教育, Vol. 31, pp. 442-444.
- 平岡 泰, 井上 幸一郎, 2007, “熱間工具鋼の軟窒化後窒素濃度分布に及ぼす合金元素の影響”, 電気製鋼, Vol. 78, pp. 307-314.

- 笛木和雄, 1975, “表面硬化法に関する物理化学的基礎知識”, 日本金属学会会報, Vol. 14, pp. 125-133.
- 藤原達雄, 渡辺敏幸, 1977, “鋼の軟窒化処理技術とその利用”, 日本金属学会会報, Vol. 16, pp. 476-486.
- 細野博志, 茶園 和博, 桑原秀行, 2005, “プラズマ窒化した鉄-クロム合金中の固溶窒素濃度に関する研究”, 日本金属学会誌, Vol. 69, pp. 775-779.
- 丸江 仁, 1921, “鋼に対する窒素の影響”, 鉄と鋼, Vol. 7, pp. 464-469.
- 三浦 立, 大西敬三, 中嶋秀夫, 島本 進, 1987, “SUS304 および 316 ステンレス鋼の極低温における引張変形挙動におよぼす C および N の影響”, 鐵と鋼, Vol.73, pp. 715-722.
- 水町邦彦, 1978, “溶解度積”, 化学教育, Vol. 26, pp. 139-145.
- 村上武次郎, 岩泉脩次郎, 1928, “鐵-窒素系合金に就いて”, 金属の研究, Vol. 5, pp. 159-173.
- 村田威雄, 坂本政祀著, 今井勇之進編, 2005, “鋼の物性と窒素・増補版”, アグネ技術センター.
- 山中久彦, 1976, “イオン窒化法”, 日刊工業新聞社.
- 山本 出, 相原秀雄, 伊藤幸夫, 2004, “ガス窒化における窒素の侵入／拡散過程のモデル化”, 第 59 回熱処理講演大会, pp. 45-46.
- 米谷 茂, 1975, “残留応力の発生と対策”, 養賢堂.