

オーステナイト系ステンレス鋼表面のガス窒化処理による硬化技術

素 材 開 発 部 ○浜石和人 肥後さより

(株)鹿児島頭脳センター 清藤純一

鹿児島大学工学部 末吉秀一, 中村祐三, 塩水孝幸, 門松 繁

1 はじめに

SUS304や316などのオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れているので腐食しては困る多くの所に使われている。しかし、硬さが低く耐磨耗性が劣り耐久性の要求される所には表面を硬くする必要がある。鋼表面処理方法の一つに炉の中にアンモニアを基本とするガスを流しながら処理物を450~600℃の温度で一定時間加熱保持して窒素を浸透拡散させて表面を硬くするガス窒化処理がある。オーステナイト系ステンレス鋼の表面には化学的に安定な酸化皮膜（不働態皮膜）が形成されているためガス窒化が難しい。一般には前もって酸洗や活性水素ガス中での加熱によって不働態皮膜を除去するか、あるいは塩素ガスを窒化ガスに混ぜて処理炉の中に導入し不働態皮膜を除去しながらガス窒化する方法などがとられている。

これらの方法は、長時間を要するだけでなく、使用済みの廃酸液や有害な排ガスの処理が必要であったり、塩素ガスやフッ素による炉材の損傷など問題点が多く、化学的処理を必要としないガス窒化処理技術の開発が望まれている。

これまでの研究により、オーステナイト系ステンレス鋼の表面粗さや加工変質層（加工誘起マルテンサイト）⁽¹⁾及び表面皮膜の微細組織を調整する⁽²⁾と酸洗や塩素ガスを全く使わないでガス窒化が容易にできる事を明らかにし平成7年9月に2件の特許を出願するに至った。

このうち「表面粗さや加工変質層の調整によるガス窒化方法」の一部については平成6年度の成果発表会でパネル発表しているので、今回は「表面微細組織の調整によるガス窒化処理方法」について紹介する。

2 実験方法

供試材料としては、1000℃で1時間加熱保持後に急冷して溶体化処理した直径20mmのJIS規格のSUS304相当材を用いた。この材料をレジンボンド砥石で切断後ダイヤモンド微粒子（平均直径3μm）研磨によって鏡面加工を行った。次に窒化の前処理として大気中で200~1000℃までの種々の温度で1時間の予熱を行い、表面皮膜の微細組織を変化させた。これらの試料の表面組織の同定をX線回折とX線光電子分光分析で行った。

窒化処理には、(株)不二越のEQ-3型の雰囲気熱処理炉を使用しアンモニアガスを流量2.8m³/minで流しながら処理温度500, 570℃で10及び20時間, 570℃で15時間, 530℃で20時間の処理を行った。

ガス窒化処理後の窒化の進行状態を試料表面と断面の表面から内部へのビッカース硬さ測定, 試料断面の光学顕微鏡観察およびX線回折を行い評価した。

3 結果と考察

図1に570℃で10, 20時間および500℃で20時間ガス窒化処理した試料表面のビッカース硬さと大気雰囲気中での予加熱温度の関係を示す。予加熱温度が350℃以下では窒化処理後の硬さは低く、

ほとんど窒化されていない。予加熱温度が400から750°Cの範囲では表面硬さが非常に高くなり窒化反応が十分に進行したものと言える。しかし、予加熱温度が750°Cを越えると硬さは次第に低下している。これは、この温度を越えると表面に形成される酸化皮膜が厚くなるためと考えられる。

処理時間が10時間と短くなると表面のピッカース硬さは予加熱温度と共に高くなるが、500°Cまでは表面硬さの偏差が大きく窒化の進行が局部的であるものと言える。予加熱温度が700°CでHV850と高い表面硬さが得られ、偏差も小さくなる。このように、窒化処理時間を短くしても予加熱温度を高くすれば窒化反応を均一に進行させることができる。

500°Cで20時間窒化処理した試料表面の硬さは、570°Cで窒化処理した試料に比べ高くなっている。無加熱材でもHV743を示し予加熱温度と共に高くなり700°Cの予加熱でHV1244と最高値を示す。また、無加熱から500°Cまでの表面硬さの偏差が大きく窒化反応が局部的に進行するが、予加熱温度700°Cになると偏差も小さくなり窒化反応が均一に進行することが解った。

このように窒化温度が低くなっても、予加熱温度を高くすれば窒化反応を一様に進行させることができることが解る。X線回折の結果でも表面硬さの偏差の少ないものほど窒化物のピークが高いことが解った。

上記のように予加熱を行うと窒化反応が著しく促進されるという結果が得られた。そこで予加熱によって表面組織の微細組織がどのように変化するかをE S C Aで調べた。

図2に無加熱試料のスペクトル波形ピーク強度を基にそれぞれの成分の割合を求め、それを深さに対して表示したグラフを示す。表面ではCr₂O₃よりFe₂O₃の方が多く、内部になるとCr₂O₃が増加し逆にFe₂O₃は減少するが僅かながらFeOも混在している。これらの酸化膜の存在する深さは3nmまでである。また表面には金属鉄、クロム、ニッケル僅かに存在している。

図3に600°Cで1時間加熱した試料のスペクトル波形ピーク強度を基にそれぞれの成分の割合を求め、それを表面からの深さに対して表示したグラフを示す。表面の酸化皮膜は無加熱試料に比べて極めて多くなる。表面ではCr₂O₃の割合が80%を占め深さ5nmまで減少するが、これより深くなると10nmまでは増加し、これを越えると再び減少する。Fe₂O₃はかなり減少する。代わりにFeOが多量に存在している。鉄酸化物は表面から15nm、クロム酸化物はかなり深くまで存在している。

このような多量の酸化物の存在は、表面皮膜の保護性を劣化させると考えられる。大気中での予加熱によって窒化反応が容易になったのもこのことに起因すると考えられる。

700°Cで1時間大気中で予加熱した試料を保持時間を20時間に一定にして温度を500, 530および570でガス窒化したときの窒化層の深さLNと窒化処理温度Tとの関係を図4に示す。1/n LNとT⁻¹との間にほぼ直線関係が成立することから、窒化層の深さは拡散則に従っていると考えられる。一方、窒化層の深さと窒化時間の間にも拡散則が成り立つ事が認められた。

以上のように、前処理として大気中加熱を施した場合でも窒化処理温度および時間を変化させることにより、窒化層の深さを制御できることが明らかになった。

4 おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化処理も酸洗による前処理や窒化処理炉に塩素ガスを導入せずとも、窒化処理前に鏡面加工を行って大気中で加熱し表面の組織を調整することで容易にガス窒化反応を促進でき表面に一様な窒化層を形成できることが明らかにできた。また、硬化層の深さは大気中での加熱で表面組織を変化させても、拡散則に従うことも解り窒化処理温度および時間を変化させることにより、窒化層の深さを制御できることが明らかになった。

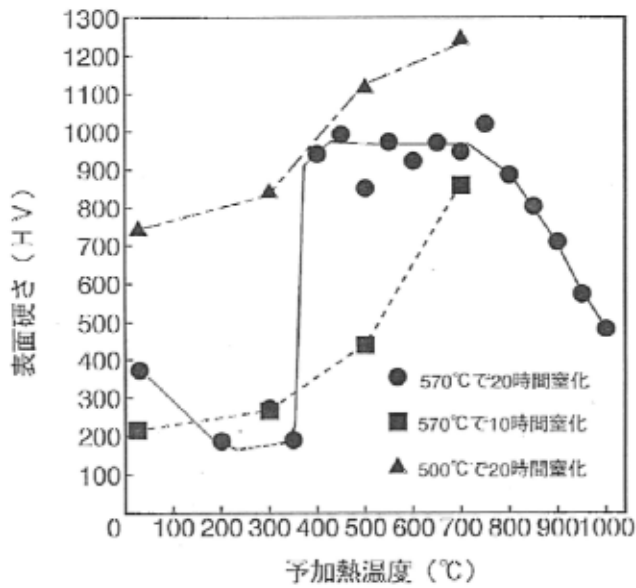


図1 予加熱し570°Cで20, 10時間, 500°Cで20時間ガス窒化処理後の表面硬さ

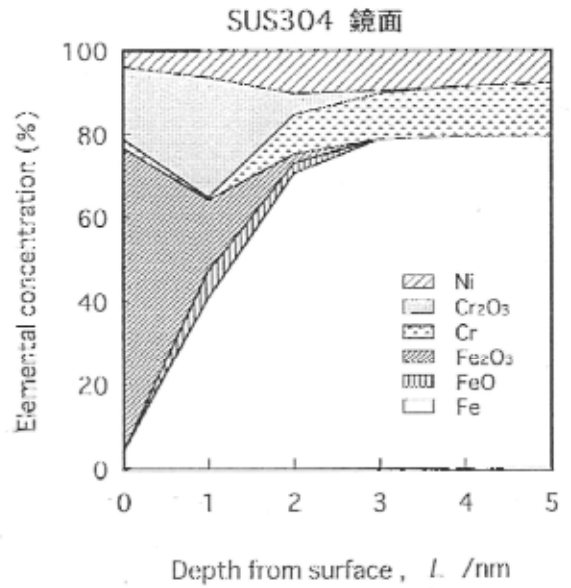


図2 無加熱試料のESCA分析のスペクトル波形強度を基に求めた深さ方向の成分割合

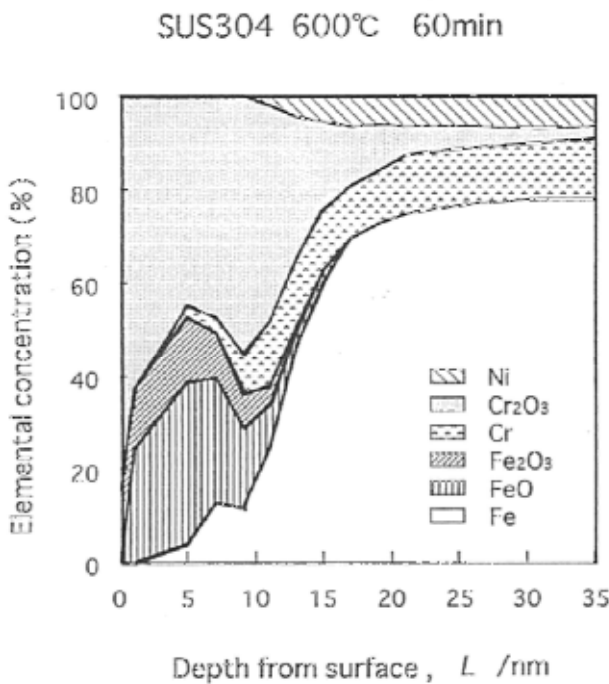


図3 600°Cで1時間加熱した試料のESCA分析のスペクトル波形強度を基に求めた深さ方向の成分割合

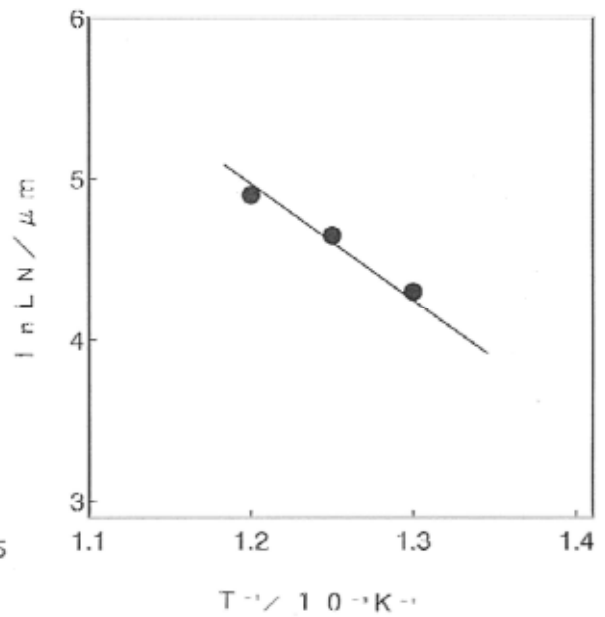


図4 窒化層の深さと窒化処理温度との相関性

参考文献

- 1) 浜石和人, 末吉秀一, 清藤純一, 中村祐三: 日本金属学会 第59巻 第2号 (1995)
- 2) Hidekazu Sueyosi, Kazuto Hamaishi, Yuzou Nakamura, Juniti Kiyofuji: VOL. 37 NO. 2, FEBRUARY, 1996 MATERIALS TRANSACTION, JIM