

ステンレス鋼の窒化処理技術に関する研究

機械金属部 浜石和人, 瀬戸口正和, 田中耕二, 清藤純一

Study on Nitriding of Stainles Steel

Kazuto HAMAISHI, Masakazu SETOGUCHI, Koji TANAKA and Jun'ichi KIYOFUJI

機械部品などに耐摩耗性を与え耐久性の向上を図る手段の一つに窒化処理による表面硬化がある。窒化処理方法として各種の方法があるが、代表的な方法としてイオン窒化法とガス窒化法があげられる。前者では鋼の全てが比較的容易に窒化出来るが、後者では特にステンレス鋼の窒化が難しいとされている。本研究ではステンレス鋼のガス窒化技術の確立を目的としてイオン窒化とガス窒化処理条件について検討したものである。

1. はじめに

本県において最近各種のステンレス鋼の機械部品等の耐久性向上のため窒化処理による表面硬化を必要とする部品の受注が増加してきている。これらの材質はフェライト、オーステナイト、マルテンサイト系のステンレス鋼全般に及んでいる。また、処理品の形状や寸法は多岐に渡り、一回当りの処理量も様々である。このため処理品は形状・寸法及び処理量の観点からイオン窒化処理に適する場合、或は雰囲気熱処理炉を用いたガス窒化でないと処理できない場合の二つに分けられる。

イオン窒化炉を用いたイオン窒化処理に関しては幅広い材料の窒化条件と表面物性に関するデータがかなり公表されているが、雰囲気熱処理炉を用いたステンレス鋼のガス窒化処理技術については、ほとんど公表されていない。このためステンレス鋼のガス窒化処理が出来ない状況にあり、この技術の確立が強く要請されている。

この研究ではこれらに対応するため、ステンレス鋼のガス窒化処理技術について検討し、この技術を確立することを目的とするものである。

今回は比較検討するために材料としてステンレ

ス鋼と一般に広く使用されている鋼を選定し、また窒化炉としては雰囲気熱処理炉とイオン窒化炉を用い、窒化処理条件が窒化層に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

各種類のステンレス鋼とこれ以外の鉄鋼材料を種々の条件で窒化処理し、表面硬さ、表面から内部への硬さ分布、光学顕微鏡による窒化層の組織観察を行い窒化条件の窒化層に及ぼす影響について検討した。

また、SUS304の一部の試料については、EPM Aによる解析も行った。

実験は下記の条件で行った。

2.1 試験用材料

実験に供した材料は、一般的に広く普及しているものを選んだ。ステンレス鋼ではJIS規格のオーステナイト系よりSUS304, 316, 310S, フェライト系よりSUS405, マルテンサイト系よりSUS403, 420J2, 440Cをそれぞれ選定した。その他の鉄鋼材料としてJIS規格の窒化用鋼のSACM645, 一般構造用鋼圧延鋼材のSS41, 機械構造炭素鋼及び合金鋼のS45C, SCM415, 435, 合金工

表1 供試材のJIS規格の化学成分

鋼種	JIS化学成分(重量%)								
	炭素(C)	硅素(Si)	マンガン(Mn)	リン(P)	イオウ(S)	ニッケル(Ni)	クロム(Cr)	モリブデン(Mo)	その他
SS41	—	—	—	0.050以下	0.050以下				
S45C	0.42~0.48	0.15~0.35	0.60~0.90	0.030以下	0.035以下				
SCM415	0.12~0.18	0.15~0.35	0.60~0.85	0.030以下	0.030以下		0.00~1.20	0.15~0.30	
SCM435	0.32~0.39	0.15~0.35	0.60~0.85	0.030以下	0.030以下		0.90~1.20	0.15~0.30	
SK3	1.00~1.10	0.35以下	0.50以下	0.030以下	0.030以下				
FC	—	—	—	—	—				
SKS3	0.90~1.00	0.35以下	0.90~1.20	0.030以下	0.030以下		0.50~1.00		W0.50~1.00
SKD11	1.40~1.60	0.40以下	0.60以下	0.030以下	0.030以下		11.00~13.00	0.80~1.20	V 0.20~0.50
SACM645	0.40~0.50	0.15~0.50	0.60以下	0.030以下	0.030以下		1.30~1.70	0.15~0.30	Al0.70~1.20
SUS310S	0.08以下	1.50以下	2.00以下	0.045以下	0.030以下	19.00~22.00	24.00~26.00		
SUS304	0.08以下	1.00以下	2.00以下	0.045以下	0.030以下	8.00~10.50	18.00~20.00		
SUS316	0.08以下	1.00以下	2.00以下	0.045以下	0.030以下	10.00~14.00	16.00~18.00	2.00~3.00	
SUS405	0.08以下	1.00以下	1.00以下	0.040以下	0.030以下		11.50~14.50		
SUS403	0.15以下	0.50以下	1.00以下	0.040以下	0.030以下		11.50~13.00		
SUS420J2	0.26~0.40	1.00以下	1.00以下	0.040以下	0.030以下		12.00~14.00		
SUS440C	0.95~1.20	1.00以下	1.00以下	0.040以下	0.030以下		16.00~18.00		

具鋼のSK3, SKS3, SKD11を選定した。これらの材料にイオン窒化及びガス窒化を施した。

表1に供試材料のJIS規格の化学成分を示す。

2.2 窒化条件

2.2.1 窒化炉と窒化方法

実験に使用した炉はイオン窒化炉と雰囲気熱処理炉である。窒化方法としては、これらの炉を用いたイオン窒化処理とガス窒化処理である。

実験に用いたイオン窒化炉と雰囲気熱処理炉の概要を表2, 3に示す。

表2 イオン窒化炉概要

出力	10KW
炉内寸法	300φ×1,000H
到達真空度	10 ⁻³ TORR
可能な処理	窒化, 浸炭, 浸炭窒化

2.2.2 窒化処理条件

表4, 5にイオン窒化及びガス窒化条件を示す。なお, SUS304, 316, 310Sについては前処理無

表3 雰囲気熱処理炉の概要

有効寸法	450W×600L×380H
常用温度	最高950℃
処理重量	150kg/GROSS
ヒーター電力	40KW
焼き入れ油槽	ヒーター23KW, 油槽 1,900L
可能な処理	浸炭, 浸炭窒化, ガス窒化

しの試料とイオン窒化炉を用いて1TORRの水素雰囲気中において電流1A, 電圧200Vで60分間イオンスパッタ処理した試料を表4の条件でガス窒化処理した。

表4 イオン窒化処理条件

処理温度(℃)	処理時間(HR)	ガス比 N ₂ :H ₂	真空度(TORR)
550	5, 20	1:1	6

2.2.3 測定項目

各条件で窒化処理された試料について表面硬さ

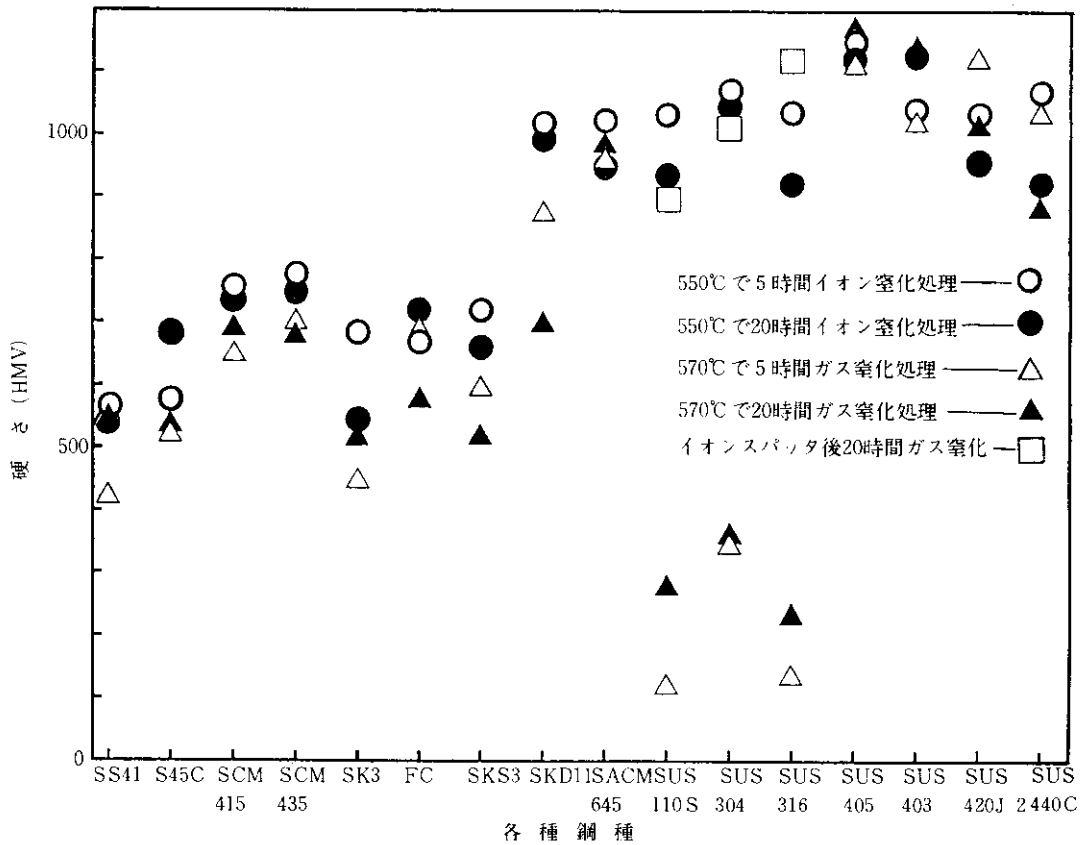


図1 イオン窒化及びガス窒化条件の各種鋼の表面硬さに及ぼす影響 (HV)

表5 ガス窒化処理条件

処理温度 (°C)	処理時間 (HR)	アルコール滴下量(L/HR)	NH ₃ 量 (ml/HR)
570	5, 20	0.30	2.8

及び表面から内部への硬さ分布をマイクロピッカース硬さ計で測定した。試験荷重は200gfとした。

また、試験片断面を鏡面仕上げ後、ステンレス鋼については混酸のグリセリン溶液（硝酸+塩酸+グリセリン+過酸化水素）で、その他の鋼種については5%硝酸アルコールで腐食して窒化層の光学顕微鏡観察を行った。更に、イオン窒化処理したSUS304とイオンスパッタ処理後ガス窒化処理したSUS304についてEPMAによるN, Cのマッピング解析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 窒化条件の表面硬さに及ぼす影響

図1にイオン及びガス窒化処理された各種鋼の表面硬さを示す。

この図からイオン窒化処理とガス窒化処理の表面硬さへの影響について比較検討してみる。

イオン窒化処理では、オーステナイト系ステンレス鋼を含む全てのステンレス鋼の表面の硬さが高くなっていることがわかる。オーステナイト系ステンレス鋼では5, 20時間処理共にSUS304がSUS310S, 316より高い表面硬さを示し、SUS310S, 316はほぼ同様な硬さである。Niの含有量によって窒化後の表面硬さは段階的に下がるとされているが¹⁾、SUS304の表面硬さの高いのはNi

含有量が最も少ない事、SUS310SのNiの含有量がSUS316に比べてかなり多いにも関わらず表面硬さが同じなのは、SUS310SのCr含有量が多いことによると考えられる。この系のステンレス鋼では、5時間処理の方が20時間処理より高い表面硬さを示す事がわかる。この理由については今回の実験では明らかに出来なかった。また、フェライト系及びマルテンサイト系ステンレス鋼の表面硬さについて見ると、5時間処理ではSUS405、440C、403、420J2の順に高くなっている。20時間と処理時間が長くなるとSUS405と403がほぼ同等な表面硬さを示し、これらに続き440C、420J2の順に高い表面硬さを示している。5時間処理では明瞭ではないが、これらの表面硬さの順位はCの量に対応している。すなわち、C量が多いほど表面硬さが減少すると言われているが²⁾、それと一致していると言えよう。ただ、5時間処理の硬さが20時間と長時間処理した硬さより高い傾向がみられる。一般には処理時間が長いほど表面硬さは高くなるとされているが³⁾、その原因については今回の実験では明らかに出来なかった。

イオン窒化処理されたステンレス鋼全体の表面硬さとステンレス鋼以外の鋼の表面硬さを比較してみると、窒化鋼のSACM645やSKD11の表面硬さと同等またはそれ以上の高い硬さを示し、合金元素量の少ないSKS3以下の材料に比べると著しく高い表面硬さが得られる事がわかる。SACM 645の表面硬さが高いのはAlの影響、SKD 11とステンレス鋼では多量に含まれるCrの影響によって高い表面硬さが得られたといえる⁴⁾。

次にガス窒化処理において、ステンレス鋼の表面硬さについて見るとガス窒化前に前処理としてのイオンスパッタ処理をしなかったSUS310S、304、316の表面硬さは、5時間処理ではSUS304の表面硬さが幾分高くなっているのみで、SUS316S、316の表面硬さは低くほとんど処理前の硬さと変わらない。処理時間が20時間と長くなるとSUS310S、

304、316とも5時間処理に比べると表面硬さは幾分硬くなる傾向を示す。そして、SUS304、316、316の順に高い硬さを示す事が分かる。一方、ガス窒化前に低圧の水素雰囲気でのイオン窒化炉中で低電圧、低電流下で軽くイオンスパッタ処理したオーステナイト系のSUS310S、304、316の表面硬さは著しく高くなって、SUS316、304、310Sの順に高い硬さを示し、イオン窒化処理した時の硬さと同等またはそれ以上となっていることがわかる。

その他のステンレス鋼の表面硬さについて見ると5時間処理では、SUS420J2、405、440C、403の順に高い表面硬さを示している。この順序と化学成分などとの間に一定の相関性は認められなかった。しかし、20時間処理ではSUS405、403、420J2、440Cの順に高い表面硬さを示している。この順序は炭素の含有量に対応していることはイオン窒化処理の場合と同じである。

ステンレス鋼のガス窒化処理ではフェライト及びマルテンサイト系のステンレス鋼は前処理なしで容易に窒化され硬化する事が出来るが、オーステナイト系ステンレス鋼は前処理無しで窒化による硬さの顕著な増加は期待出来ないことがわかった。しかし、イオン窒化炉を利用し低圧のH₂雰囲気中で軽度のスパッタ処理を行うことで容易にガス窒化により硬化できる事が明らかになった。フェライト、マルテンサイト系ステンレス鋼がガス窒化処理で容易に窒化されるのは、窒化を促進する元素のCrを多く含むためと考えられる⁴⁾。オーステナイト系ステンレス鋼は、表面の酸化膜や窒化を阻止する方向に作用するNiを含む⁵⁾ためガス窒化処理による窒化が困難と考えられる。しかし、前処理としてイオンスパッタ処理するとイオンスパッタリング作用によって表面の酸化膜が除去されるため⁶⁾容易にガス窒化処理が出来るようになるものと考えられる。

ガス窒化処理されたステンレス鋼全体の表面硬さとステンレス鋼以外の鋼の表面硬さを比較して

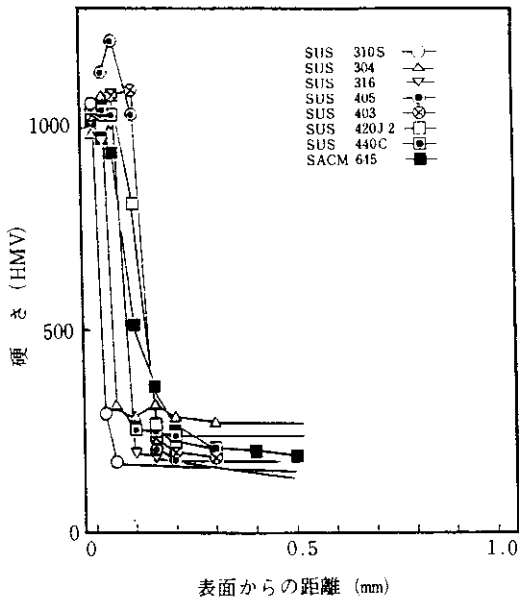


図2 550℃で5時間イオン窒化処理窒化後の各種ステンレス鋼及びSACM645の表面からの硬さ分布図

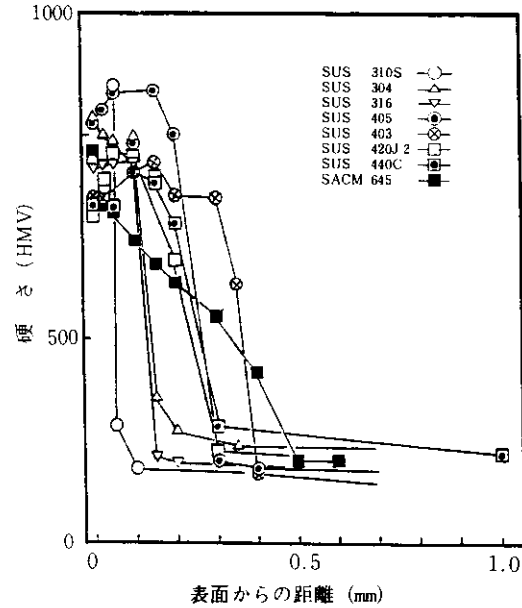


図3 550℃で20時間イオン窒化処理窒化後の各種ステンレス鋼及びSACM645の表面からの硬さ分布図

みると、窒化鋼のSACM645やSKD11の表面硬さと同等またはそれ以上の高い硬さを示し、合金元素量の少ないSKS3以下の材料に比べると著しく高い表面硬さが得られる事がわかる。SACM 645の表面硬さが高いのはAlの影響、SKD11とステンレス鋼は多量に含まれるCrの影響によって高い表面硬さが得られたといえる⁴⁾。

名種のステンレス鋼とSACM645の表面硬さにはイオン窒化処理とガス窒化処理間での明瞭な差は認められないが、これら以外の鋼種についてはイオン窒化処理した表面硬さがガス窒化処理よりも高い。

3.2 窒化条件の硬化深さに及ぼす影響

3.2.1 イオン窒化条件と硬化深さ

図2, 3に5, 20時間イオン窒化処理した各種ステンレス鋼と窒化鋼の表面からの内部への硬さ分布を示す。

図2から5時間イオン窒化処理した各ステンレス鋼の表面硬さ分布について見ると、化学成分の

類似しているSUS405と403は同じ硬化深さを示しており、最も深くなっている。そして、マルテンサイト系のSUS420J2, マルテンサイト系のSUS440C, オーステナイト系のSUS304, 316の順に深くなって、ニッケル量の最も多いSUS310Sが最も浅い硬化深さを示している。また、SUS403, 405, 420J2はSACM 645より深い硬化深さを示す。

図3から20時間イオン窒化処理した各ステンレス鋼の表面硬さ分布について見ると、マルテンサイト系のSUS403が最も深い硬化深さで、次いでマルテンサイト系の440C, 420J2, フェライト系のSUS405, オーステナイト系のSUS304, 316の順となっている。最も硬化深さの浅いのは、5時間処理の場合と同様にNi量の最も多いSUS310Sである。また、SUS403の硬化深さはSACM645より深い。

どの鋼も処理時間が長いほど硬化深さは深くなる事がわかる。

以上の結果からステンレス鋼のイオン窒化による硬化深さの程度は、Cr量が多くかつC量の少ないSUS405, 403, 炭素の多いSUS420J2, 440C, そしてNiを含むSUS304, 316, 310Sにグループ分けが出来、この順に深くなっていると言える。このことは、高クロム低炭素鋼ほど窒化深さは深くなることを裏付けている²⁾⁴⁾。更にオーステナイト系のステンレス鋼の硬化深さが浅いのは、Niの影響を受けている事とNのオーステナイトへの拡散係数はフェライトへのそれよりかなり小さいため、窒化中のNの拡散速度が小さくなることによると言える⁷⁾。

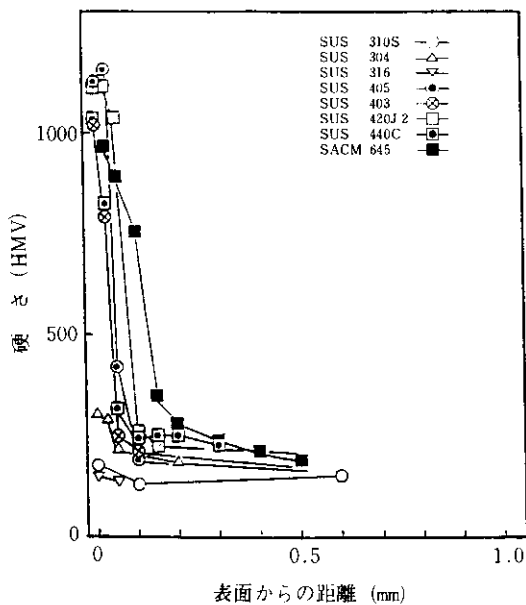


図4 570°Cで5時間ガス窒化処理後の各種ステンレス鋼及びSACM645の表面からの硬さ分布図

3.2.2 ガス窒化条件と硬化深さ

図4, 5に5, 20時間ガス窒化処理した各種ステンレス鋼と窒化鋼の表面からの硬さ分布を示す。

5時間ガス窒化処理したステンレス鋼の硬さ分布を図4において見ると、マルテンサイト系ステンレス鋼のSUS420J2, フェライト系のSUS405, マルテンサイト系鋼のSUS403, 440Cの順に深くなっている。そして、オーステナイト系のSUS

304の表面部が内部に比較して若干硬くなる傾向が見られるが、SUS316, 310Sは表面部と内部との硬さの差は認められず、窒化されていないと言える。表面硬さの項で述べたようにNiを含むオーステナイト系ステンレス鋼は、何らかの前処理をしないとガス窒化による硬化は期待できないと言える。窒化鋼のSACM645は最も深い硬化深さを示している。

20時間イオン窒化処理したステンレス鋼の硬さ分布を図5において見ると、マルテンサイト系のSUS403が最も深い硬化深さを示し、これに続きSUS420J2, フェライト系のSUS405, そしてイ

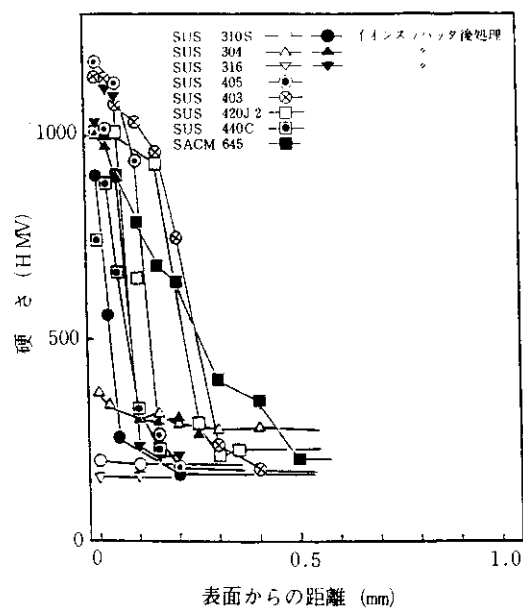


図5 570°Cで20時間ガス窒化処理後の各種ステンレス鋼及びSACM645の表面からの硬さ分布図

オン窒化炉中でスパッタ処理したオーステナイト系のSUS316, 304, マルテンサイト系のSUS440C, イオンスパッタ処理したオーステナイト系のSUS310Sの順となっている。また、5, 20時間処理ともSACM645の硬化深さが最も深くなっている。

イオン窒化処理の場合にはCやCrの含有量の硬化深さに及ぼす影響が明瞭に現われたが、ガス

窒化では不明瞭となった。この原因については、今回の実験では明らかに出来なかった。また、ガス窒化処理前にイオンスパッタ処理しても、Ni量の多いオーステナイト系のステンレス鋼の窒化による硬化深さは、これ以外のステンレス鋼に比較して浅く、なかでも、Ni量の最も多いSUS310Sの硬化深さが最も浅くなっている。前処理無しのおオーステナイト系のステンレス鋼は20時間と長時間ガス窒化処理してもなお5時間処理と同様にSUS304の表面付近の硬さが内部に比べ若干高くなる傾向が見られるのみで、SUS316、310Sの表面付近と内部の硬さの差は無く、窒化によって硬化していない事がわかる。つまり、処理時間の長短に関わらずこの系統のステンレス鋼のガス窒化処理による窒化は、前処理無しでは難しい事は表面硬さの項で述べたのと同様である。

5時間処理と20時間処理の硬さ分布を比較すると、オーステナイト系以外のステンレス鋼では処理時間が長くなるに伴って内部まで深く硬化しており、処理時間が長くなるほど硬化深さも深くな

ることがわかる。

3.3 ガス窒化条件・化学成分と表面硬さ・硬化深さの相関性

ステンレス鋼のガス窒化条件・化学成分と表面硬さ・硬化深さの相関性を検討するために図6～11に示すように炭素量のほぼ同量の鋼種の5、20時間処理の硬さ分布を示してみた。

図6、7から炭素量の低い鋼種について見ると5時間処理では表面硬さについては、クロム量の多いSUS403が最も高く、大きな差はないが窒化鋼のSACM645がこれに続き、そして、SCM415の順となって、この鋼の表面硬さは前2鋼種よりはかなり低くなっている。SS41では更にこれより下回って最も低い表面硬さとなっている。硬化深さは、母材硬さを基準にして見るとSCM415、SS41、SACM645、そしてSUS403の順に深くなっている。しかし、SS41の硬さは他の鋼種に比較するときわめて低い。20時間処理の表面硬さも、5時間処理と全く同じ順番に硬くなっている。硬化深さはSCM415、SACM645、SUS403そしてS

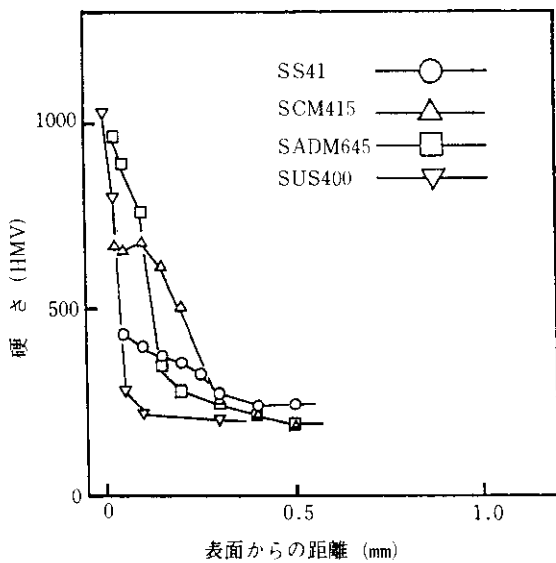


図6 570℃で5時間ガス窒化処理後のSS41、SCM415、SACM645及びSUS403の表面からの硬さ分布図

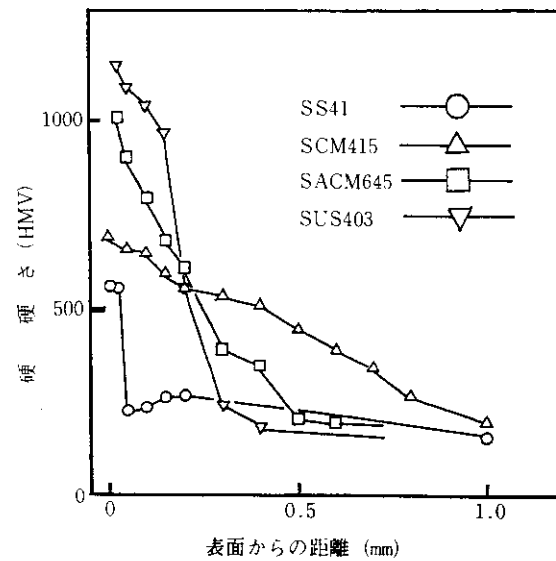


図7 570℃で20時間ガス窒化処理後のSS41、SCM415、SACM645及びSUS403の表面からの硬さ分布図

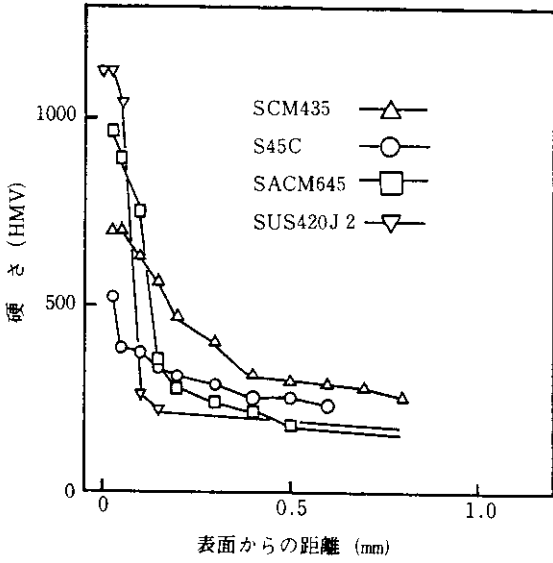


図8 570°Cで5時間ガス窒化処理後のS45C, SCM435, SACM645及びSUS420J2の表面からの硬さ分布図

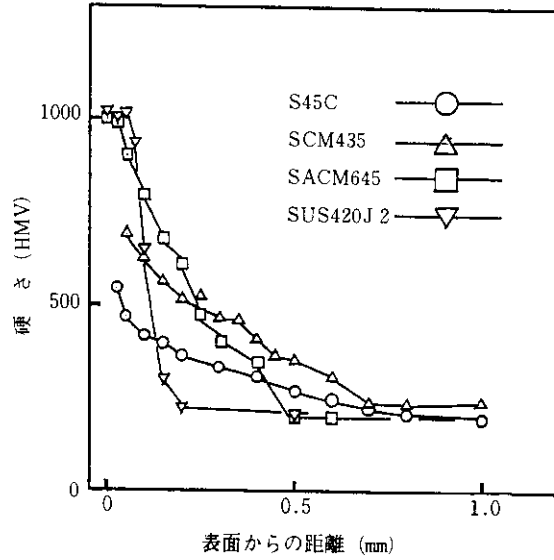


図9 570°Cで20時間ガス窒化処理後のS45C, SCM435, SACM645及びSUS420J2の表面からの硬さ分布図

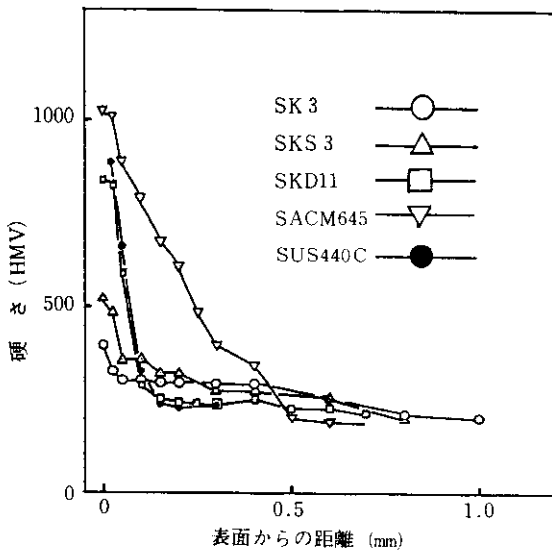


図10 570°Cで5時間ガス窒化後のSK3, SKS3, SKD11, SACM645及びSUS440C材の表面からの硬さ分布図

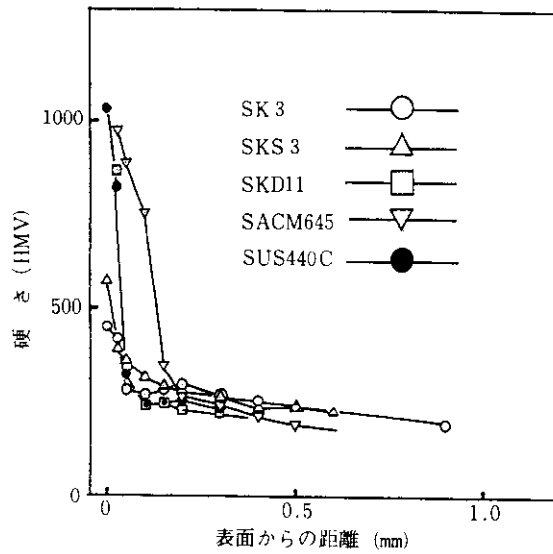


図11 570°Cで20時間ガス窒化後のSK3, SKS3, SKD11, SACM645及びSUS440C材の表面からの硬さ分布図

S41の順に深くなっている。つまり、SUS403は表面硬さは最も高くなるが、硬化深さは長時間処理してもSCM415やSACM645よりは浅い事がわかった。以上のことから炭素量の低い鋼種ではガス窒化による表面の硬さは、Cr量の多い鋼ほど高く、またAlを含む鋼種の硬さもかなり高くなる事がわかる。硬化深さはMo、Alを含む鋼種そしてCrを多く含む鋼種の順に深くなっている。これらの合金元素を含まない鋼種では、表面硬さも低くまた硬化深さも浅いことがわかる。

図8, 9から炭素量の0.4%程度の中炭素鋼について見ると、5時間処理の表面硬さは、Cr量の多いSUS420J2が最も高く、窒化鋼のSACM645がこれに続き、そして、前2鋼種よりはかなり低い硬さであるがSCM435の順となっている。S S41は更にこれより低い表面硬さで最も低くなっている。硬化深さはSCM435, SACM645, S45C, S US420J2の順に深くなっている。

20時間処理の表面硬さについても5時間処理の場合と全く同様な順番に硬くなっている。そして、SUS420J2とSACM645の硬さの差が少なくなっている。硬化深さも5時間処理の場合と全く同様な順番に深くなっている。

以上の結果から中炭素鋼の表面硬さを低炭素鋼の場合に比較してみると、低炭素鋼の場合と同様にCr量の多い鋼ほど高く、またAlを含む鋼種の硬さもかなり高くなる事がわかる。また、硬化深さは低炭素鋼においてはMo、Alを含む鋼種の順に深くなるが、SUS420J2の様にCr量が多いにも関わらず硬化深さが最も浅くなっており、低炭素鋼の場合と異なっている。

図10, 11から炭素量含有量の1%程度の高炭素鋼について見ると、5時間処理の表面硬さについては、SUS440Cが最も高く、SACM645, SKD11, そしてSKS3, SK3の順となっている。このSKS3とSK3の2鋼種は前3鋼種の硬さよりかなり低くなっている。硬化深さは、SACM645, SKS3

の順に深くなり、そしてSKD11とSUS440Cがほぼ同じ硬化深さで次に続きSK3が最も浅くなっている。

20時間処理の表面硬さは、SACM645, SUS440C, SKD11, SKS3そしてSK3の順に硬くなっている。硬化深さは、SACM645, SKS3, SUS440C, SKD11, SK3の順に深くなっている。しかしSUS440CとSKD11の硬化深さはほとんど同じである。

以上の結果から高炭素鋼の表面硬さを低炭素鋼の場合に比較してみると、低炭素鋼の場合と同様にCr量の多い鋼ほど高く、またAlを含む鋼種の硬さもかなり高くなる事がわかる。また、硬化深さはAlを含むSACM645が最も深くなっているが、Cr含有量の多いSKD11とSUS440CがCr含有量の少ないSKS3, SK3より浅い硬化深さであり、必ずしもCr含有量が硬化深さに影響していない結果となったが、この原因については今回の実験では明らかにできなかった。

3.4 窒化層の組織解析結果

3.4.1 光学顕微鏡による組織解析

図12にイオン窒化およびガス窒化で20時間処理したSK3, SKS3, SKD11, SACM645の光学顕微鏡組織を、また図13にSUS304, SUS405, SUS440Cおよび低圧の水素雰囲気イオン窒化炉中で軽度のイオンスパッタ処理後20時間ガス窒化処理したSUS304の光学顕微鏡組織を示す。

図12, 13からイオン窒化処理では全てのステンレス鋼に均一な窒化層が見られる。またSK3, SKS3, SKD11, SACM645はもちろん均一に窒化されている事がわかる。ガス窒化処理においては、オーステナイト系の組織にSUS304に見られるように最外層より黒層→白層→基地組織から成り、半円弧状の局所的な窒化層が認められるが、全面に均一な窒化層は認められなかった。フェライト系のSUS405, マルテンサイト系のSUS403, 420J2, 440Cについてはイオン窒化と同様に均一な窒

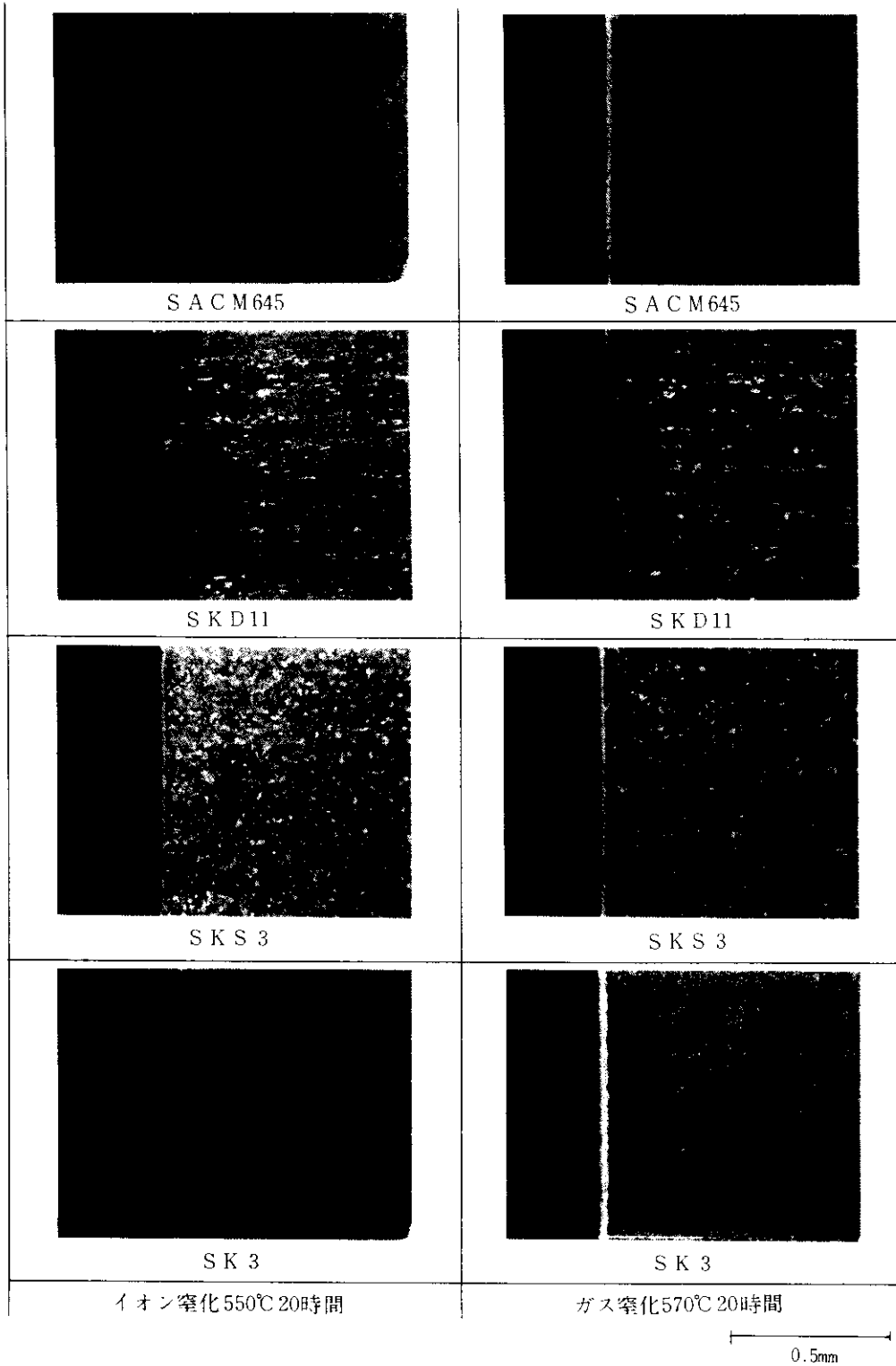


図12 窒化処理したSK3、SKS3、SKD11およびSACM645の硬化組織

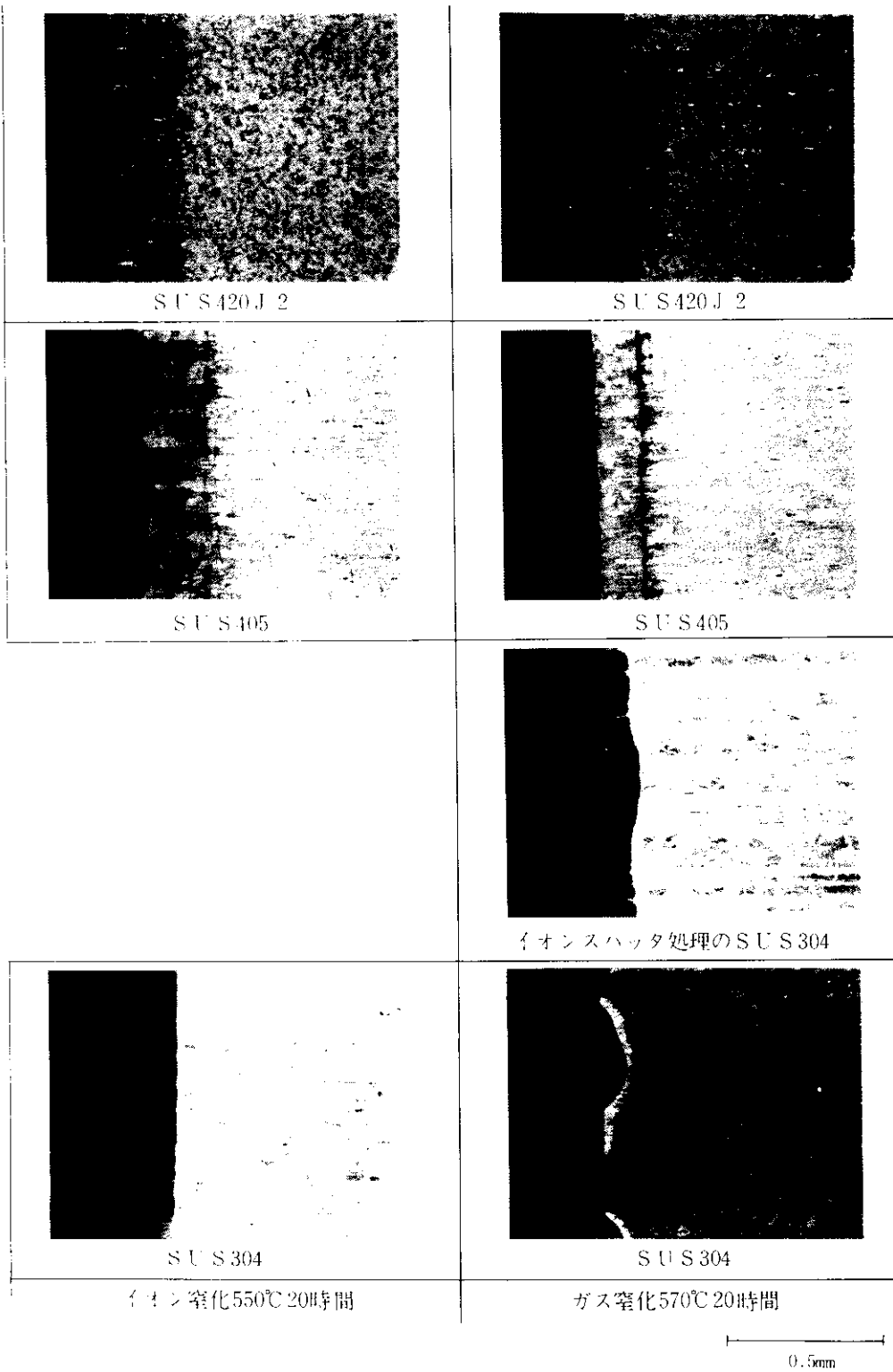


図13 窒化処理したSUS304、SUS405、およびSUS420J2の硬化組織

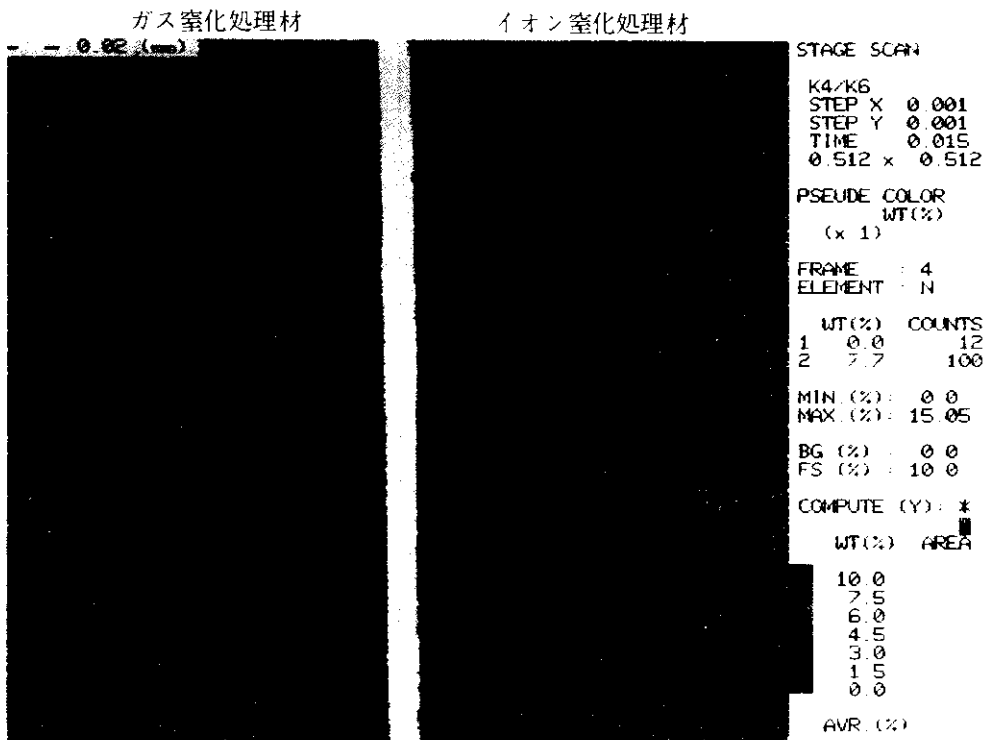


図14 イオンハット処理後ガス窒化SUS304およびイオン窒化後のEPMAによるNのマッピング図

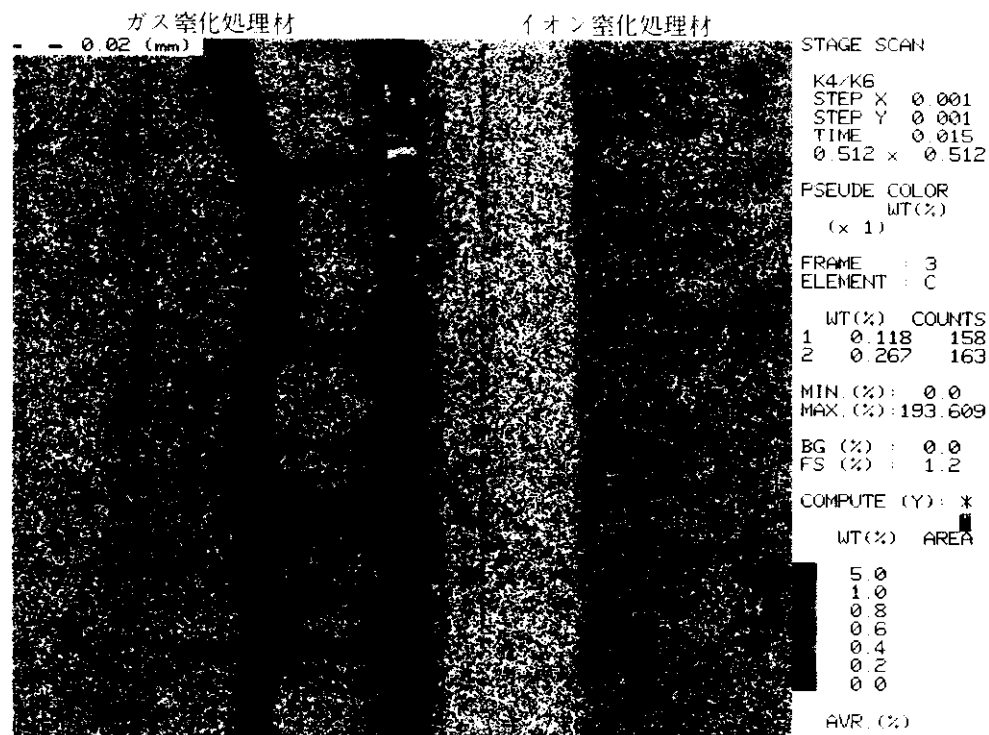


図15 イオンハット処理後ガス窒化したSUS304およびイオン窒化後のSUS304のEPMAによるCのマッピング図

化層が認められた。SK3, SKS3, SKD11, S A CM645についてもイオン窒化処理と同様な層が認められた。

ガス窒化処理の前処理としてイオン窒化炉でイオンスパッタ処理したSUS304では、表面全面に広がる窒化層が認められる。この組織も最外層から黒層、白層、基地組織から成り立っている。この組織の白層と基地組織との境界は波状形状をしている。

これらの組織からイオン窒化処理がガス窒化処理に比較して処理温度が低いにも関わらず窒化層が厚いことがわかる。

組織解析の結果は、各試料の硬さ測定の結果とよく対応していると言える。

3.4.2 EPMAによる解析結果

図14, 15にSUS304のイオン窒化と前処理としてイオンスパッタリング処理後ガス窒化した試料の窒化層のN及びCのEPMAによるマッピング解析図を示す。図14から窒素は、視覚的にはイオン窒化による処理層の濃度がガス窒化に比べ幾分高い様である。表面硬さがイオン窒化処理の方が高い結果であったが窒素濃度が高いためと考えられる。20時間ガス窒化処理したSUS304の組織には黒層と基地組織の間に白層が認められた。イオン窒化したSUS304に生じた白層はオーステナイト中にNが固溶した層であり、X線解析の結果からも γ 相しか固定されなかったとの報告がある⁸⁾が、図15からCのマッピング解析結果について見ると、光学顕微鏡組織に見られた白層に対応する組織に沿ってCがかなり高濃度に凝縮している事がわかる。また、試料表面から内部へ続くCの偏析も認められる。イオン窒化処理したSUS304には全く認められなかった。

ガス窒化処理の雰囲気としては、炉中にアルコールとアンモニアを滴下しており炉内の雰囲気はアルコール分解によって $(CO+CO_2+H_2)$ とアンモニア分解によって生じた (N_2+H_2) の混合ガス

である。今回の窒化処理温度においてCOとCO₂の濃度比と被処理材の元の炭素濃度にもよるが、SUS304では炭素濃度は低くその意味では十分に浸炭される可能性がある。しかも、NとCの拡散係数は α 鉄中では500℃以上ではNの方がCより大きく、950℃と高温であるが γ 鉄における拡散係数はNで 6.5×10^{-8} 、Cでは 1.3×10^{-7} である⁸⁾。すなわち、ガス窒化処理において、まず、浸炭が先じて起こり、続いて窒化が起こる。このときのCの拡散速度がNより大きくなることによってこのような相が結果的に出来ることが考えられるが、今回の実験結果では明らかに出来なかった。

4. まとめ

今回の実験結果から次の事が明らかになった。

4.1 窒化条件の表面硬さに及ぼす影響

- (1) イオン窒化ではオーステナイト系ステンレス鋼を含む全ての鋼が窒化され硬化されるが、ガス窒化処理ではオーステナイト系ステンレス鋼がほとんど硬化せず、窒化が困難であることがわかった。
- (2) オーステナイト系ステンレス鋼をガス窒化の前処理として水素ガス雰囲気でのイオン窒化炉中で軽いイオンスパッタ処理することで、イオン窒化処理したものと同等な硬さが得られガス窒化による硬化が出来ることがわかった。
- (3) SS41, S45C, SCM415, SCM435, SK3, SKS3, SKD11, FC のイオン窒化処理材の表面硬さは、ガス窒化処理材に比べ高いことがわかった。しかし、フェライト系とマルテンサイト系ステンレス鋼では処理法と表面硬さの明瞭な相関は認められなかった。
- (4) 処理時間の短い方が表面硬さが高くなる鋼種が多かった。
- (5) 窒化鋼のSACM645や合金元素量の多いSKD11, SUS405, 403, 420J2, 440Cの鋼の表面硬さは、窒化方法の如何に関わらずSS41, S45C,

SCM415, 435, SK3, SKS3, FC に比べかなり高くなる事がわかった。

4.2 窒化条件の硬化深さに及ぼす影響

- (1) ステンレス鋼のイオン窒化での硬化深さの程度は、炭素量が少なくCr量の同じSUS405と403, 炭素を含むSUS420J2, 440C, そしてNiを含むSUS304, 316, 310S にグループ分けでき、この順に硬化深さは深くなる事がわかった。
- (2) イオン窒化処理では、どの鋼種も処理時間が長くなると硬化深さが深くなる事がわかった。
- (3) ステンレス鋼のガス窒化処理での硬化深さは、イオン窒化の場合のように一定のグループ分けは出来なかった。つまり、鋼中の化学成分と硬化深さとの明瞭な相関は認められなかった。
- (4) オーステナイト系ステンレス鋼の前処理無しでのガス窒化による硬化は困難であることがわかった。
- (5) オーステナイト系ステンレス鋼の前処理として低圧の水素雰囲気でのイオン窒化炉中で軽くイオンスパッタ処理することで窒化でき、一定の硬化深さも得られることがわかった。
- (6) オーステナイト系以外のステンレス鋼の場合、処理時間が長いほど硬化深さも深くなる事がわかった。

4.3 ガス窒化条件・化学成分と表面硬さ・硬化深さとの相関性

- (1) 低炭素鋼の表面硬さはAlやCrを多く含む鋼ほど高くなった。
- (2) 低炭素鋼の硬化深さはAl, MoそしてCrを多く含む鋼種の順に深くなる事がわかった。
- (3) 中炭素鋼の表面硬さは、低炭素鋼の場合とほぼ同様な事が言える事がわかった。
- (4) 中炭素鋼の硬化深さは、AlやCrを含む鋼が深くなる傾向は見られるが、必ずしもCr量との相関は見られなかった。
- (5) 高炭素鋼の表面硬さは、低炭素の場合と同様な事が言える。

- (6) 高炭素鋼の硬化深さは、Alを含むSACM645が最も深くなっているが、Cr量の多いSKD11とSUS440CがCr量の少ないSKS3, SK3より浅い硬化深さであった。

4.4 光学顕微鏡による組織解析

- (1) イオン窒化処理では、オーステナイト系ステンレス鋼をはじめ、全ての鋼に均一な窒化層が認められた。
- (2) ガス窒化処理では、オーステナイト系ステンレス鋼以外の鋼では均一な窒化層が認められたが、前処理なしのオーステナイト系ステンレス鋼では部分的にしか窒化層は認められなかった。
- (3) 低圧の水素雰囲気でのイオン窒化炉中でイオンスパッタ処理後ガス窒化したSUS304などのオーステナイト系ステンレス鋼には表面全面に広がる窒化層が認められた。
- (4) この鋼種の窒化層は外側から黒層、白層から成ることがわかった。

4.5 EPMAによる組織解析

- (1) EPMAによる窒素の濃度マッピング解析から、SUS304のイオン窒化処理材とイオンスパッタ処理後ガス窒化処理材との比較でイオン窒化処理材の窒素濃度がガス窒化窒化層の窒素濃度に比較して高いことがわかった。
- (2) 上記試料の炭素の濃度マッピング解析から、ガス窒化処理したSUS304に光学顕微鏡解析で認められた窒化層の中で白層に対応した部分には炭素が凝集している事がわかった。また、炭素は部分的であるが表面から内部へ向かう形の偏析も確認された。
- (3) イオン窒化処理材には、このような炭素の偏析は検出されなかった。

5. おわりに

今回の実験より、オーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化処理の前処理方法の一つとしてイオン窒化炉の応用が有効であることがわかった。そ

してこの方法によってガス窒化された窒化層と母材間に炭素の凝集層も確認された。しかし、ガス窒化処理の前処理としてイオン窒化の応用については、処理数量や寸法形状に制約があり万能とは言えない。そのため今後数量や形状・寸法の制約の少ない化学的前処理方法の検討確立が必要である。また、窒化層と母材間に認められた白層が炭素の凝集である原因についても今後の検討課題として残る。

参 考 文 献

- 1) 今井ほか：日本金属学会誌，7，136(1968)
- 2) 石沢：実用金属材料講座材料編，共立出版(1935) p.110
- 3) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.127
- 4) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.14
- 5) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.51
- 6) 石沢：実用金属材料講座材料編，共立出版(1935) p.110
- 7) J. D. Fast and M. B. Verrijp：J. Iron Steel Inst, 24, 183(1954)
- 8) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.52

してこの方法によってガス窒化された窒化層と母材間に炭素の凝集層も確認された。しかし、ガス窒化処理の前処理としてイオン窒化の応用については、処理数量や寸法形状に制約があり万能とは言えない。そのため今後数量や形状・寸法の制約の少ない化学的前処理方法の検討確立が必要である。また、窒化層と母材間に認められた白層が炭素の凝集である原因についても今後の検討課題として残る。

参 考 文 献

- 1) 今井ほか：日本金属学会誌，7，136(1968)
- 2) 石沢：実用金属材料講座材料編，共立出版(1935) p.110
- 3) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.127
- 4) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.14
- 5) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.51
- 6) 石沢：実用金属材料講座材料編，共立出版(1935) p.110
- 7) J. D. Fast and M. B. Verrijp：J. Iron Steel Inst, 24, 183(1954)
- 8) 山中久彦：イオン窒化法，日刊工業新聞社(1976) p.52