

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

機械金属部 浜石和人 化学部 肥後さより,
清藤純一*, 末吉秀一**, 中村祐三**, 塩水孝幸**, 門松 繁**

Case Hardening of Austenitic Stainless Steel by Gas Nitriding Treatment

Kazuto HAMAISHI, Sayori HIGO

Jun'ichi KIYOFUGI, Hidekazu SUEYOSHI, Yuzo NAKAMURA, Takayuki SHIOMIZU and Sigeru KADOMATSU

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表面硬化は、表面の化学的に非常に安定な酸化皮膜のため困難であり、酸洗などの化学的前処理を行うので、廃酸処理設備、作業環境への配慮などが必要となる。これら諸問題の発生しない物理的前処理方法について検討した結果、表面粗さや変質層及び表面の微細組織を調整することでガス窒化処理によるオーステナイト系ステンレス鋼表面硬化を可能とすることができた。

1. 緒言

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、塩素ガスなど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①オーステナイト系ステンレス鋼の表面粗さと加工変質層（加工誘起マルテンサイト）を調整する^{1)~3)}、②表面皮膜の微細組織を調整する⁴⁾の前処理を行うことによって酸洗や塩素ガスを全く使用せずガス窒化による表面硬化が容易に可能になることを見いだしたので紹介する。なお、②の事例については、SUS304の研究結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 表面粗さと加工変質層を調整する場合

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, 316, 316S相当材を用いた。これらをレジンボンド砥石で切断のまま、エメリー紙研磨、CBN砥石研削およびショットピーニング（直径0.2mmのガラス球を使用）の前処理加工を施した。これらの加工条件をまとめて表1、2に示す。次に加工した表面のX線回折を行い加工誘起マルテンサイトの有無を調べるとともに、オーステナイトとマルテンサイトのピー

表1 前処理加工条件（切断、研磨、研削）

前処理		前処理条件
切断のまま		レジンボンド砥石切断
研磨	1	500 #エメリー紙研磨
	2	120 #エメリー紙研磨
CBN砥石研削	1	砥石回転速度：1000mm/min
	2	砥石回転速度：1600mm/min

※研削加工：テーブル送り速度：5m/min

切り込み量：5μm

表2 前処理加工条件（ショットピーニング）

No.	加工面の状態	ショットピーニング条件	
		圧力(kPa)	吹付量(kg/min)
1	鏡面加工面	392	3.0
2	鏡面加工面	98	2.5
3	切断加工面	392	3.0
4	切断加工面	98	2.5

※使用ショット：径0.2mmガラス球、投射距離：200mm、投射時間：15秒

ク強度から加工誘起マルテンサイトの比率を求めた。また表面の最大粗さを測定した。

*（株）鹿児島頭脳センター、**鹿児島大学工学部機械工学科

ガス窒化処理は、雰囲気熱処理炉を用いて NH_3 ガス流量 $2.8\text{ m}^3/\text{h}$ 、温度 843 K 、保持時間 20 h の条件で行った。窒化処理後、表面のX線回折を行い、窒化物のピーク強度から、それらの比率を求めた。表面のビッカース硬さ(荷重 0.98 N)を測定し、窒化反応の様子を調べた。一方、試料を縦方向に切断して断面を鏡面仕上げした後、腐食して光学顕微鏡で組織観察を行うとともに、表面から深さ方向へビッカース硬さ(荷重 0.49 N)分布を調べ、窒化反応の深さ方向への進行の程度を評価した。

2.2 表面皮膜の微細組織を調整する場合

供試材料としては、直径 20 mm のJIS規格のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304を用いた。これを溶体化処理後、厚さ 10 mm に切断し、端面をエメリー紙研磨と平均直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドパフ研磨によって鏡面に仕上げた。次に前処理として 473 K から 1273 K までの種々の温度で大気中 1 h の予加熱を行い、表面皮膜の微細組織を変化させた。表面の組織の同定はX線回折で行った。またX線光電子分光分析(ESCA)によって深さ方向への組織成分の変化を調べた。ガス窒化処理は、雰囲気熱処理炉を用いて表3の条件でガス窒化処理を行った。

表3 ガス窒化処理条件

項目	条件		
NH_3 ガス流量	$2.8\text{ m}^3/\text{min}$		
処理温度(k)	773	803	843
処理時間(h)	10, 20	15	10, 15, 20

窒化処理後、表面のX線回折を行い、窒化物のピーク強度からそれらの比率を求めた。また表面と厚さ方向に垂直な断面のビッカース硬さ(荷重 0.98 N)を測定して窒化反応の様子を評価した。なお表面硬さは10点測定しその平均をとった。

一方、試料を厚さ方向に垂直に切断して断面を鏡面仕上げした後、腐食して光学顕微鏡で組織観察を行い、表面から深さ方向への窒化進行の程度を評価した。

3 実験結果および考察

3.1 表面粗さと加工変質層を調整する場合

前処理加工後の表面のX線回折結果をFig.1に示す。

(a)はSUS310Sにショットピーニング加工を行った時の回折図である。基地組織であるオーステナイトのピークしか現れていない。このようにSUS310ではいずれの加工方法においてもマルテンサイトは誘起されなかった。(b)はSUS304にピーニング圧力 392 kPa でショットピーニングを行った時のX線回折図である。基地組織であるオーステナイトの他にこれより高い加工誘起マルテンサイトのピークが認められる。このようにSUS304では、ショットピーニング加工とエメリー紙研磨したものには加工誘起マルテンサイ

トが検出された。

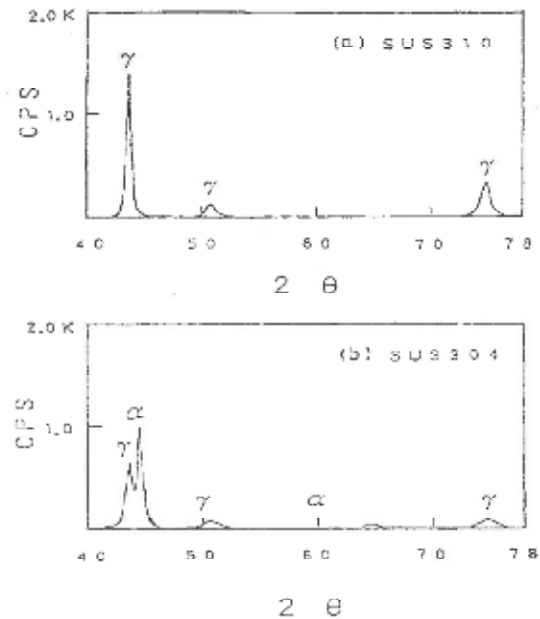


Fig. 1 X-ray diffraction patterns on the surface of the shot-peened specimens

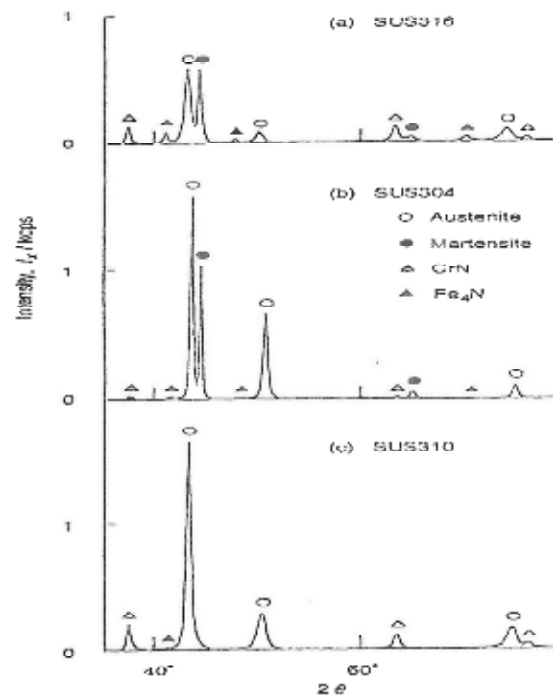


Fig. 2 X-ray diffraction patterns on the surface of nitrated specimens.

- (a) SUS316 steel pre-treated under the condition of shot peening-3, by followed by nitriding.
 (b) SUS304 steel pre-treated under the condition of as-cut, followed by nitriding.
 (c) SUS310 steel pre-treated under the condition of shot peening-2, by followed by nitriding.

なお、前者の場合ショットピーニング加工条件の厳しいものが、後者の場合粒度の粗い方が加工誘起マルテンサイトの比率が高くなる傾向が見られた。これに対してレジンボンド切断砥石で切断したままのものとCBN砥石で研削したのものには加工誘起マルテンサイトは検出されなかった。

これは切断や研削の際に発生する熱によって、表面が M_d 点よりも高くなったためと考えられる。SUS316についてもSUS304と同じような結果が得られたが、同じ加工条件であっても加工誘起マルテンサイトの比率はSUS304よりも低かった。

窒化処理後のX線回折結果をFig. 2に示す。(a), (b), (c)は鏡面加工面にピーニング圧力392kPaでショットピーニング加工を行って窒化処理したSUS304, 310S, 316のX線回折図である。このようにどの試料にも Fe_4N , CrN の窒化物の他にオーステナイトが見られ、SUS304と316にはマルテンサイトも見られるが、SUS310Sには見られない。SUS304, 316のレジンボンド切断砥石切断のままと研削加工のものには検出されなかったマルテンサイトが見られた。

また、SUS310Sであっても一部の試料では僅かであるがマルテンサイトのピークが明瞭に認められた。溶体化処理したオーステナイト系ステンレス鋼を800Kから1200Kに加熱するとCr炭化物が析出し、それに伴ってCr欠乏域ができ、それが冷却途中でマルテンサイト変態を起こすことは良く知られている。

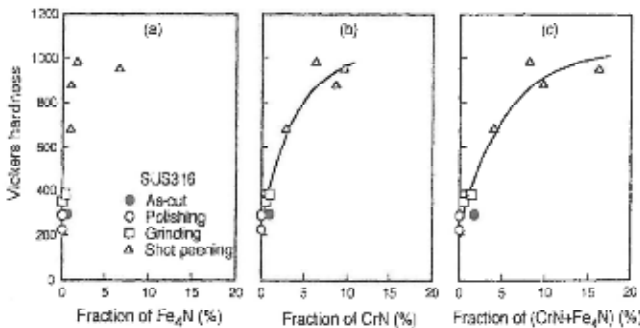


Fig. 3 Relationship between Vickers hardness and fraction of nitride on the surface of nitrided SUS316 steels.

窒化処理したものにマルテンサイトが検出されたのは、窒化物の形成に伴ってCr欠乏域が窒化処理後の冷却過程でマルテンサイト化したものと考えられる。SUS310Sで少なかったのは、オーステナイトが非常に安定しているためと考えられる。このことは、いずれの前加工によってもマルテンサイト変態が誘起されなかった事からも理解できる。

なおFig. 2に示すように3鋼種とも窒化物としては Fe_4N と CrN であった。

SUS316について窒化物比率と表面硬さへの影響について示したのがFig. 3である。 Fe_4N の比率はかなり小さく、硬さとの関係は明瞭でないが、 CrN および $(CrN+Fe_4N)$ に関

してはこれらの比率が大きくなるほど硬さは高くなる傾向が認められる。SUS304とSUS310Sについても同じ傾向が見られた。

Fig. 4にSUS310S, 316および304の窒化処理前の表面粗さと窒化物比率の関係を示す。SUS310Sではいずれの前加工においても表面に加工誘起マルテンサイトは検出されなかった。従って、もし表面粗さが窒化反応に関与しているとすれば、両者の間に何らかの関係が認められるはずである。SUS310Sに関するグラフ((a)および(b))を見るといずれの場合も表面粗さ約 $6\mu m$ までは窒化反応は起こらないが、これを越えると、表面粗さの増大とともに窒化物の比率は直線的に増加している。SUS316においてもSUS310Sと同様に直線関係が成立している((c)および(d))。ただ窒化反応がおこる最少表面粗さは、SUS310Sのそれよりは約 $1\mu m$ と小さい。なおSUS316では、前処理後の表面に加工誘起マルテンサイトが検出されたが、これとの間には明瞭な関係は認められなかった。

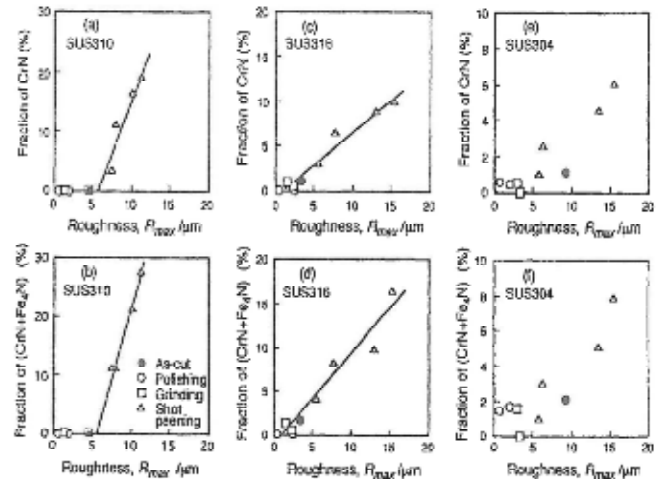


Fig. 4 Relationship between fraction of nitride and surface roughness

SUS304に関するグラフ((e)および(f))を見ると、いずれも概ね直線関係が認められる。しかし、偏差が大きく、相関性はSUS310S, 316ほどは良くない。このことは表面粗さ以外の因子も影響していることを示唆している。そこで、窒化反応が表面粗さだけでなく加工誘起マルテンサイトの比率にも依存するとみなし、両因子と窒化物の比率との間にそれぞれに比例関係が成立すると仮定すると、(1)式が得られる。

$$fN = AR_{max} + BfM + C \quad (1)$$

ここで fN は窒化物の比率(%), R_{max} は表面粗さ(μm), fM は加工誘起マルテンサイトの比率(%), A , B および C は定数である。重回帰分析を行ったところ、 fN と R_{max} および fM の間には良い相関性が認められた。得られた A , B および C の値を下記に示す。

$$CrN : A = 0.279\%/\mu m, B = 0.028, C = -0.708\%$$

(CrN+Fe₄N) : A = 0.301%/μm, B = 0.037, C = -0.308%

Fig.5に最も強くショットピーニングした後窒化処理したSUS316試料の縦断面の硬さ分布を前処理加工後の硬さ分布と併記して示す。

前処理加工後の硬さ分布を見ると、ショットピーニング加工によって表面付近の硬さはHV500程度まで上昇し、加工の影響は100μmの深さまで及んでいる。一方、窒化処理後の硬さ分布を見ると、表面付近はHV700程度であるが、深さとともに硬さは急に高くなり、約70μmの深さまでHV1200程度の硬さを保持している。この硬さ分布より窒化層の厚さは約70μmとみなせる。また表面硬さが低いのはFe₄Nによるものと考えられる。光学顕微鏡組織ではこの試料の表面には、ほぼ均一な窒化層が形成されているのが観察された。

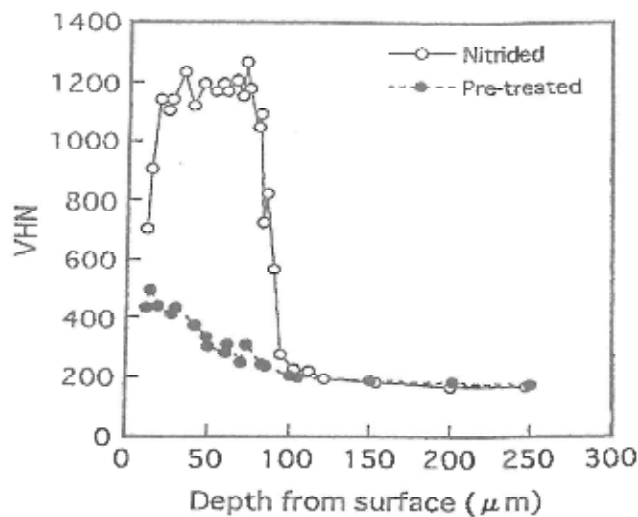


Fig. 5 Vickers hardness of longitudinal section of SUS316 specimen pre-treated under the condition of shot peening-3, followed by nitriding.

3. 2 表面皮膚の微細組織を調整する場合

図6に843Kで20時間ガス窒化処理したSUS304試料表面のピ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623K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。ただ575Kにおいては硬さの偏差が大きく、逆に623Kでは小さくなっている。673Kから1023Kの予加熱温度範囲では硬さが非常に高くなるが、1023Kを越えると硬さは次第に低下している。これらに関しての後述する。窒化処理温度843Kで窒化処理時間を10hと短くした場合や773Kと低い温度で処理した場合でも大気中での予加熱温度を高くすることで十分な表面硬さが得られることが分かった。

Fig. 7に843Kで20時間窒化処理後の表面のX線回折結果を示す。

予加熱しなかった試料(a)ではオーステナイトとマルテンサイトのピークが認められる。窒化処理前の回折図形も

これとよく類似していた。なおごくわずかであるがCrNのピークも認められる。

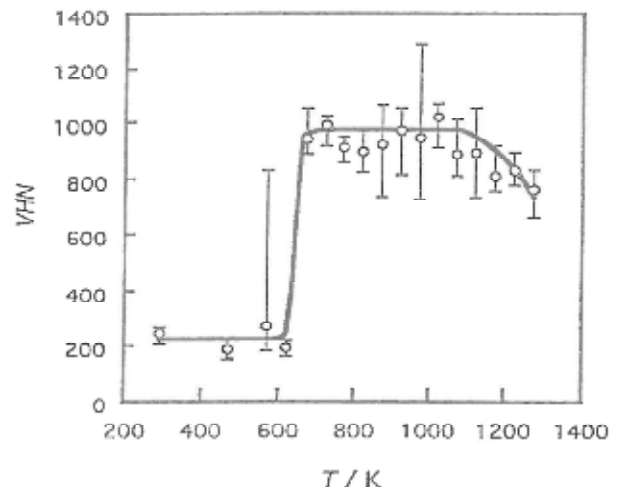


Fig. 6 Change in Vickers hardness on the surface of nitrided (843K, 20h) SUS304 specimen with a temperature of atmospheric pre-heating.

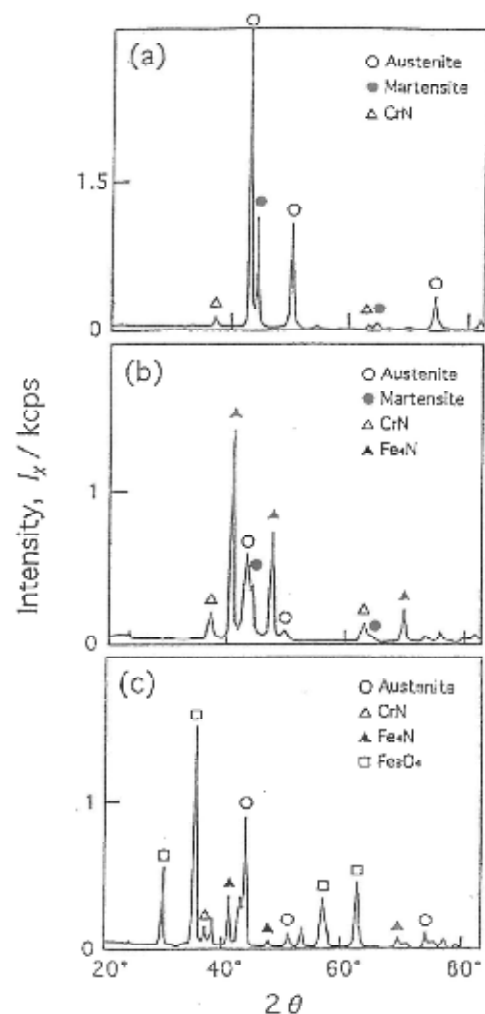


Fig. 7 X-ray diffraction patterns on the surface of nitrided (843K, 20h).
(a) as polished
(b) pre-heated in the atmosphere at 673K
(c) pre-heated in the atmosphere at 1273K

673Kで予加熱した試料(b)ではCr, Nの他にFe, Nの高いピークが見られ、かなり窒化が進行したことを示している。1073Kで予加熱温度した試料(c)では窒化物のピークの他にかなり高いFe₂O₃のピークが認められる。このことは、表面皮膜にはかなりの量のFe₂O₃が形成されていることを示す。窒化処理温度を低くし、処理時間を短くしても予加熱を行った試料表面にはCr, NとFe, Nの顕著なピークが現れることが分かった。

843Kで20時間窒化処理後の縦断面の光学顕微鏡組織では、予加熱しなかった試料では窒化物は認められなかった。573Kで予加熱した試料では局部的に窒化されていた。この予加熱温度の試料の表面硬さの偏差が大きかったのは、局部的に窒化された部分が偶然に測定され、また326Kでは逆に小さくなったのは窒化の進行していない部分だけが測定されたためといえる。

一方、673Kで予加熱した試料には、ほぼ均一な厚さの窒化層が形成されており、1273Kで予加熱した試料では、窒化層の上に異質な層が観察されたが、これはX線回折で検出されたFe₂O₃に相当するものと考えられる。すなわち、予加熱温度が1023Kを超えると表面硬さが低くなっていったのは、表面層に厚い酸化皮膜が形成され始めたためと言える。

Fig. 8に843Kで20時間窒化処理後の縦断面の予加熱温度と硬さ分布の関係を示す。

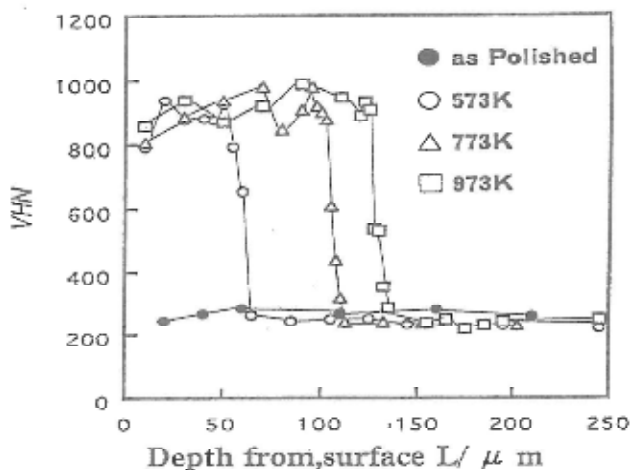


Fig. 8 Vickers hardness of longitudinal section of nitrided(843K, 20h)SUS304 specimen.

無加熱試料の表面と内部の硬さはほとんど変わらない。573K, 773Kおよび973Kで予加熱した試料では、窒化された領域の硬さにほとんど差がないが、温度が高くなるに従って、窒化層の深さが深くなる。

表面にFe₂O₃の検出されない673Kから1023Kの温度範囲における窒化層深さと予加熱温度の関係を調べてみると窒化層の深さは100から150 μmとなっており、実用的に十分な

厚さが得られていた。

次に予加熱によって表面の微細組織がどのように変化するかをESCAで調べてみた。

Fig. 9に無加熱試料のスペクトルの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

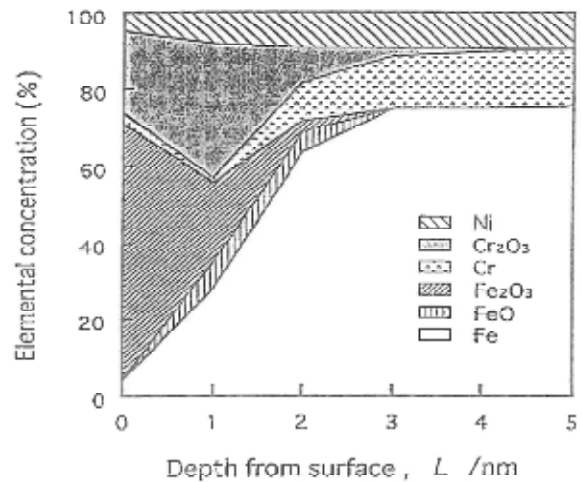


Fig. 9 Change in elemental concentration the depth from the surface of the SUS304 specimen as polished.

グラフを示す。表面ではCr₂O₃よりFe₂O₃の方が多。内部になるとCr₂O₃が増加しFe₂O₃は減少する。僅かながらFeOも混在している。酸化物の存在する深さは概ね4から5nmである。

Fig. 10に同様にして求めた873Kで1h予加熱したSUS304試料の深さ方向の成分割合を示す。

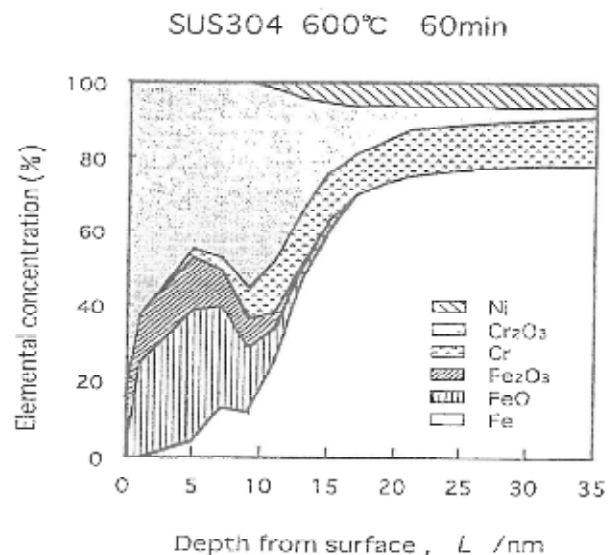


Fig. 10 Change in elemental concentration with the depth from the surface of the SUS304 specimen pre-heated in the stonosphere at 873K.

表面ではCr₂O₃が多くなるとともに、Fe₂O₃がかなり減少し、代わりにFeOが増加している。内部になると5nmまではCr₂O₃が減少するが反面FeOの増加が顕著である。鉄酸化物

は深さ15nmまで存在する。 Cr_2O_3 は15nmでかなり減少するものの35nm以上の深さでも存在する。このように、大気中での予加熱によって Cr_2O_3 とFeOが増加することが分かった。

このような酸化物の形態や量の変化が表面の化学的安定性を低下させ表面の保護性を劣化させるものと考えられる。予加熱温度が673Kを越えると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。

さらに、SUS304, 316, 310Sのどの鋼種においても窒化層の厚さ (L in LN) と処理時間の逆数 (T^{-1}) との間に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 (LN) と窒化時間 ($t^{1/2}$) の間にも直線関係が成り立ち窒化速度は拡散則に従うことが事が認められた。

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. 結 言

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、様々な機械加工を施し表面粗さと加工誘起マルテンサイトを調整したり、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均一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、拡散則に従うことがわかり窒化処理温度および時間を調整することにより、窒化層の深さを制御できることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 浜石和人, 末吉秀一, 清藤純一, 中村祐三: 日本金属学会誌, 59(1995)
- 2) Hidekazu Sueyoshi, Kazuto Hamaishi, Yuzo Nakamura, Jun'ichi Kiyofuji: MATERIALS TRANSACTION JIM, 37, (1996)
- 3) 浜石和人, 末吉秀一, 門松 繁, 塩水孝幸, 大園義久: 日本金属学会誌, 60, (1996)