

# SUS304の窒化挙動に及ぼす大気中予加熱における加熱時間及び仕上げ面の影響

素材開発部 浜石和人, 肥後さより, 末吉秀一\*, 塩水孝幸\*\*

Effect of Preheating Time in Air and Surface Finish Condition on Gas Nitriding Behaviour of SUS304

Kazuto HAMAISHI, Sayori HIGO, Hidekazu SUEYOSHI and Takayuki SHIOMIZU

SUS304は、表面の不動態皮膜のためにガス窒化が困難である。この研究では、窒化挙動と予加熱時間及び加工の関係について検討し、ダイヤモンドバフ研磨試料では予加熱時間が長くなると窒化が進むこと、CBN砥石研削やエメリー紙研磨試料では窒化が困難であること、窒化の難易性は表面皮膜の組成の影響が大きいことを明らかにした。

## 1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の一種であるSUS304は、表面に安定な不動態皮膜を形成しているのでガス窒化が困難である。そのため一般には酸洗やフッ素雰囲気で773K前後に加熱処理するなどの前処理を行うが、ガス窒化炉の中にアンモニアガスと一緒に塩素ガスを導入して不動態皮膜を除去しながら窒化する方法がとられている。しかし、これらの方法では酸洗や塩素ガス導入のために特別の設備が必要となるだけでなく、使用済みの廃酸や塩素ガスが処理炉材を損傷したり、地球環境に影響を及ぼすなど問題も多い。

筆者等は先に前処理として機械加工を施して表面粗さと加工誘起マルテンサイトを適当に調整する。あるいは、鏡面に仕上げた後大気中で1h予加熱を施し表面皮膜の組成を調整すると、化学的前処理無しでもガス窒化が可能であることを報告した<sup>1), 2)</sup>。大気中での予加熱は、普通の熱処理炉で簡単に行うことが出来るだけでなく、雰囲気炉内の雰囲気を制御することによって大気中加熱とガス窒化処理を連続して行えるなど、実用的にも大きな利点を有している。しかし、表面の酸化膜の厚さや組成は予加熱時間や表面の仕上げ方法によって変化することも考えられる。

そこでこの研究では、JIS規格のSUS304相当材にダイヤモンドバフ研磨鏡面加工や120#, 500#エメリー紙による研磨加工及びCBN砥石研削加工を施した後、大気中での予加熱温度と保持時間を変化させて窒化挙動との関係を調べた。

## 2. 実験方法

供試材料としては、直径20mmのJIS規格のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304相当材を用いた。この試料を1273Kで1h加熱保持後冷水中で急冷の溶体化処理を施した。次に厚さ10mmに切断し、端面をダイヤモンドバフ研磨もしくは120#, 500#エメリー紙による湿式研磨加工及びCBN砥石による研削加工を施した。CBN砥石研削加工の条件は、砥石周速度: 1000mm/min, テーブル送り速度: 5m/min, 切り込み量: 5μmである。次に前処理として温度と保持時間を種々に変えて大気中予加熱を行ない表面皮膜の組成を変化させた。表面の仕上げ方法と予加熱の条件をまとめて表1と表2に示す。

表1 ダイヤモンドバフ研磨試料の大気中予加熱条件

予加熱条件	鋼種
	SUS304
予加熱温度(K)	673, 773, 873, 973
予加熱時間(min)	10, 30, 60

表2 エメリー紙研磨, CBN砥石研削試料の大気中予加熱条件

研磨方法	120#エメリー紙研磨	500#エメリー紙研磨	CBN砥石研磨
予加熱温度(K)	293 ~1273	293~973	293~973
予加熱時間(min)	60	60	60

試料の表面皮膜の深さ方向への組成の変化はX線光電子分光分析(ESCA)で調べた。なお波形分離は前報<sup>3</sup>と同様の方法で行った。

予加熱後の試料を雰囲気熱処理炉(不二越製NACHI EQ-3型)を用いて,  $\text{NH}_3$ ガス流量2.8m<sup>3</sup>/h, 温度843K, 保持時間20hの条件で窒化処理を行った。窒化処理後表面のビッカース硬さ(荷重0.98N)を測定し, 窒化反応の様子を評価した。なお硬さは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ダイヤモンドバフ研磨によって鏡面に仕上げた後, 腐食して光学顕微鏡で組織観察を行い, 窒化反応の深さ方向への進行の程度を評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 予加熱時間の影響

表面皮膜の組成は予加熱時間によっても変化すると予想される。そこでまずSUS304を用いてダイヤモンドバフ研磨後673, 773, 873および973Kの4種類の温度でそれぞれ保持時間を変えて予加熱を行った。窒化処理後の表面硬さおよび窒化層の深さと予加熱時間の関係をそれぞれ図1, 2, 3, 4に示す。

予加熱温度が673Kの場合, 10min保持のときには窒化されず表面硬さも低く素地硬さと同程度となっている。30min保持で表面硬さは高くなっているが, ばらつきがかなり大きい。窒化深さは, 増加しているが, これは窒化最大深さを表示したことによる。この試料の縦断面表面の光学顕微鏡組織観察では, 局部的にしか窒化されていなかった。これが硬さのばらつきの原因となっているものと考えられる。

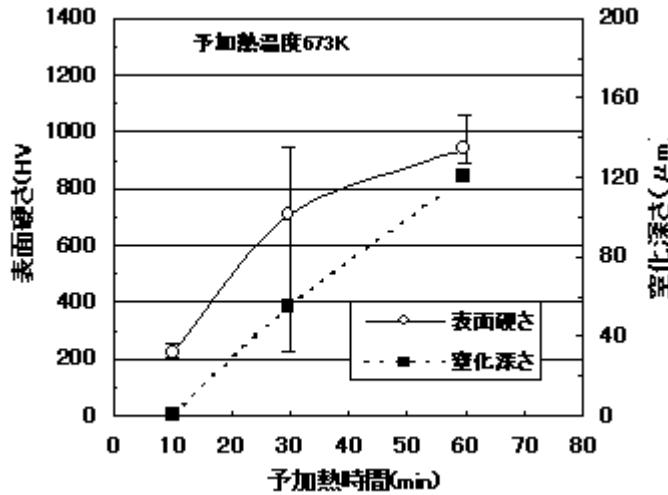


図1 ダイヤモンド研磨試料の予加熱時間と窒化後の表面硬さと窒化深さの関係(673K予加熱)

673K, 60min保持では表面硬さは更に上昇し, ばらつきも小さい。また, 窒化層の深さは30minの時より増加している。光学顕微鏡組織観察の結果, 均一な厚さの窒化層が形成されていることが確認された。773Kと873Kで予加熱した場合, 図2および図3に示されるように, 10min保持では表面硬さは高くなっているが, ばらつきが大きくなっている。30min保持でも表面硬さのばらつきが大きい。また, 両予加熱温度で30min保持での窒化深さは必ずしも増加していない。これらの試料の縦断面の表面組織観察では, 窒化層の厚さが不均一であり, これが硬さのばらつきが大きかった理由と言える。60min保持になると表面硬さはHV900以

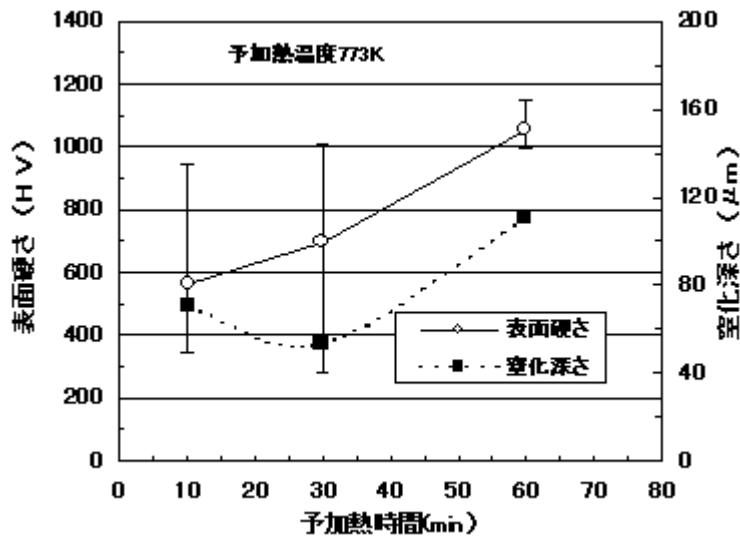


図2 ダイヤモンド研磨試料の予加熱時間と窒化後の表面硬さと窒化深さの関係(773K予加熱)

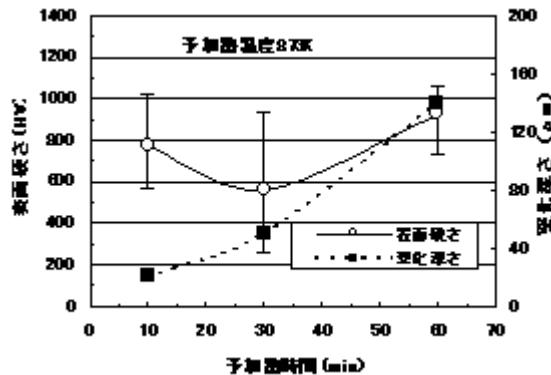


図3 ダイヤモンド研磨試料の予 加熱時間と窒化後の表面硬さと窒化深さの関係(873K予加熱)

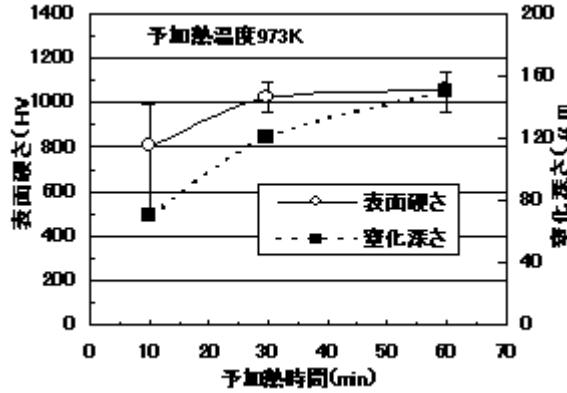


図4 ダイヤモンド研磨試料の予加熱時間と窒化後の表面硬さと窒化深さの関係(973K予加熱)

上を示し、ばらつきも小さくなり、窒化層の厚さも深くなる。光学顕微鏡による観察でも均一な厚さの窒化層が観察された。973Kで予加熱する場合、図4に示されるように、10min保持ではまだ表面硬さのばらつきが大きく局部的にしか窒化されていないが、30min保持になると表面硬さはHV1000程度まで上昇し、ばらつきも小さくなる。窒化層の深さも増加する。組織観察においても、均一な厚さの窒化層が形成されているのが認められた。60min保持では、硬さの著しい増加はないが、ばらつきは小さく、窒化層の深さはさらに増大していた。このように、加熱時間によっても窒化挙動は異なった。そこで、表面皮膜の深さ方向への組成がどのように変化するかESCAで調べた。

図5, 6に673Kで10, 30分予加熱した試料の表面皮膜の深さ方向への組成分布を示す。

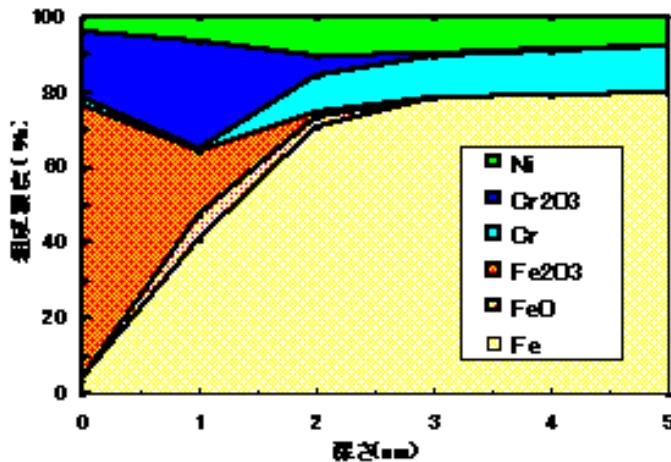


図5 673Kで10分予加熱後のダイヤモンド研磨試料の表面から深さ方向への組成比

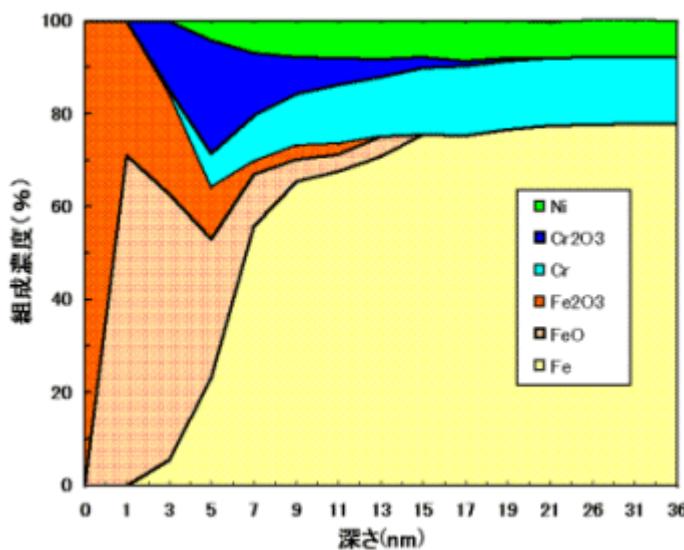


図6 673Kで60分予加熱後のダイヤモンド研磨試料の表面から深さ方向への組成比

これらの図に見るように、皮膜を構成している各組成の変化の様子は保持時間によらずほぼ類似しているが、FeOの濃度は予加熱時間が長くなるほど増加する傾向が見られる。またこの傾向は予加熱温度が高いほど顕著であった。予加熱温度が高い場合、予加熱時間が短くても窒化が促進されたのはこのことによるものと考えられる。

### 3.2 仕上げ面の影響

これまで表面をダイヤモンドバフ研磨によって鏡面に仕上げた後予加熱を行い、表面皮膜の組成と窒化挙動との関係について検討してきた。しかし表面皮膜の組成は表面仕上げによっても異なる<sup>4)</sup>。その結果、皮膜表面のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比率を小さくし、逆に鉄酸化物の中でもFeOの比率を高めれば、窒化反応が巧く進み実用的な硬さと深さを持つ窒化層が得られることが分かった<sup>5)</sup>。一方、ショットピーニングのような過酷な機械的加工を施すことによっても窒化反応を促進できることも分かっている<sup>1)</sup>。しかし、120#や500#エメリーペーパーによる研磨やCBN砥石研削仕上げした試料では、殆ど窒化反応が進まず窒化が困難である。そこで試料表面にCBN砥石研削、120#、500#エメリーペーパー研磨を施した後種々の温度で予加熱を行い窒化挙動との関係を調べた。

図7にCBN砥石で研削後窒化処理した試料の表面硬さと大気中予加熱温度の関係を示す。どの温度域に於いても表面硬さは低くばらつきも少なく、殆ど窒化反応が進行していないことが分かる。

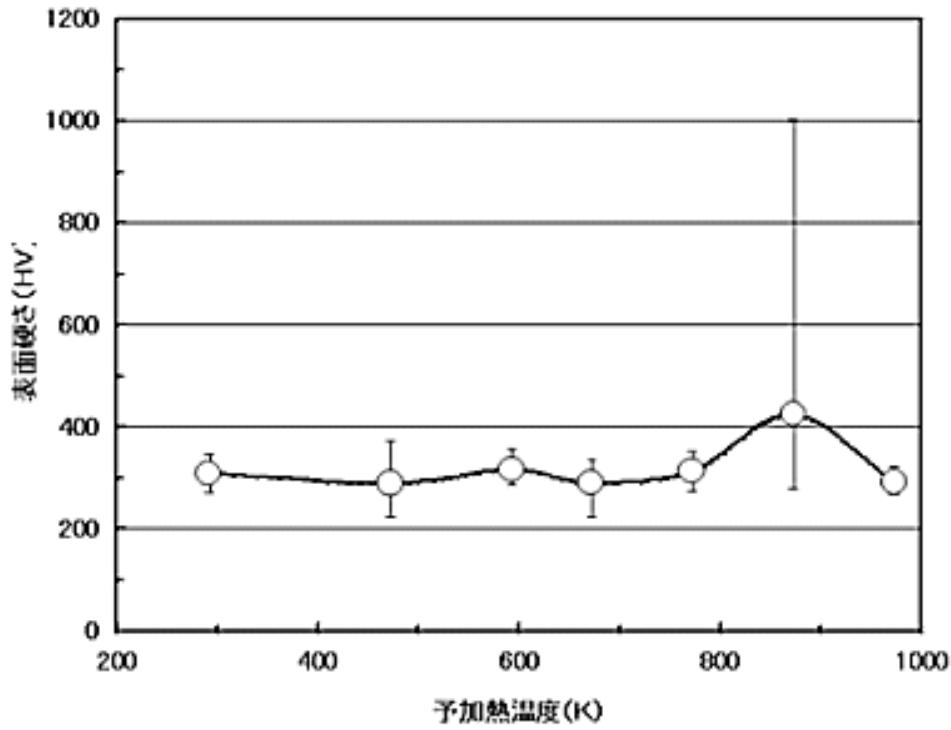


図7 CBN砥石研削試料の窒化処理後の表面硬さに及ぼす予加熱温度の関係

500#エメリーペーパーで研磨後窒化処理した試料の表面硬さと大気中予加熱温度の関係では、表面硬さはどの予加熱温度においても低く、窒化反応が全く進行しないことがわかった。

図8に120#エメリーペーパーで研磨後窒化処理した試料の表面硬さと大気中予加熱温度の関係を示す。予加熱温度778Kでの表面硬さはHV700と高くなるが、ばらつきが大きい。1273Kになると、HV900程度の表面硬さが得らればらつきも小さい。

775K及び1273Kで1h予加熱後窒化処理した試料の縦断面の光学顕微鏡組織の観察によると、予加熱温度778Kでは、窒化が非常に局部的であり、表面硬さのばらつきの大きいことが理解できた。予加熱温度1273Kでは、窒化反応が幾分進んでいるが、均一な厚さの層になっていない。表面硬さのばらつきが小さかったのは、窒化層の形成された面積が大きく、偶然にもこの部分の硬さが測定されたものと考えられる。この

ように予加熱温度が同じであっても、表面の仕上げ方法によって窒化挙動は異なることが明らかになった。そこでエメリー紙研磨後予加熱を施したときの表面皮膜をESCAで分析し、表面皮膜の組成と窒化反応との関係について検討した。

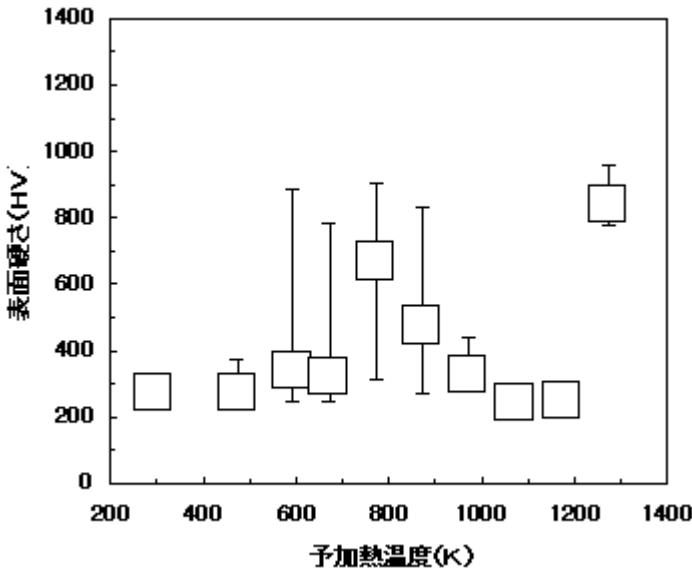


図8 120#エメリー紙研磨後窒化処理した試料の表面硬さと大気中予加熱温度の関係

図9と10に120#エメリー紙で研磨した試料の無加熱試料および大気中873Kで1h予加熱した試料表面の深さ方向への組成濃度を示す。

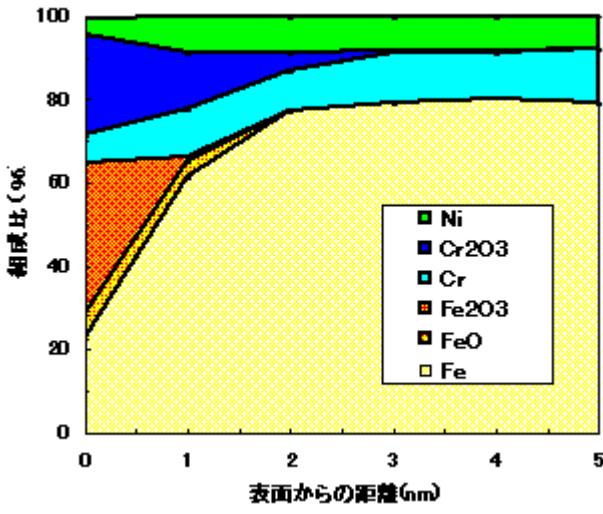


図9 120#エメリー紙研磨試料の表面から深さ方向への組成比（無加熱）

873K, 1h予加熱した試料では、無加熱試料に比べ最表面のFeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が増大している、しかも鏡面加工した後予加熱した試料の表面はFeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化物で覆われ、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は形成されなかったのに対して120#エメリー紙研磨ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、予加熱温度が高くなるとその量が増大している。内部ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が減少していくが、FeOは深さ5nm付近までは増加してこれより深くなると減少する。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は深さ13nm付近までは少し増加していく深さ方向に占める割合は最も多くなっている。このようにエメリー紙研磨を施した後予加熱した場合、皮膜の表面は主にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で構成されており、皮膜内部においてもFeOよりCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が高いことが特徴である。

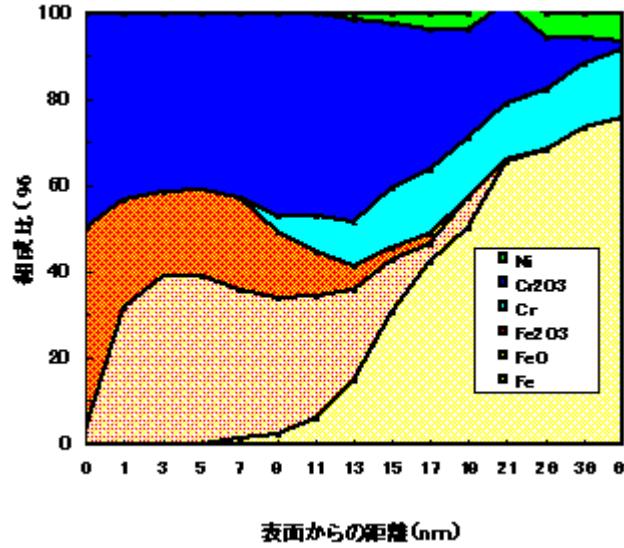


図10 120#エメリー紙研磨試料の表面から深さ方向への組成比 (873K, 1 h 予加熱)

ダイヤモンドバフ研磨したものに比べてエメリー紙研磨したものが窒化されにくくなったのはこれらの組成変化によるものと考えられる。

$\text{NH}_3$ ガスは単に加熱しても水素と窒素に解離されにくいが、鋼と共に加熱すると鋼に表面に吸着し、Feの触媒作用により解離されやすくなる<sup>6)</sup>。皮膜の表面が主としてFeの酸化物で構成された方が窒化されやすいのは、この触媒作用と密接に関係しているものと考えられる。一方、 $\text{NH}_3$ ガスの解離によって生じた発生期の窒素は皮膜の中に侵入して皮膜と素地の界面まで拡散し、界面での窒素濃度がある値以上になると窒化物が形成される。従って皮膜中の窒素の拡散という点では、緻密な皮膜より格子欠陥濃度の高い皮膜の方が有利といえる。皮膜内部の組成としては、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度が低く逆に $\text{FeO}$ 濃度が高い方が窒化されやすいのは、この窒素の拡散と密接に関係しているものと考えられる。

以上に述べた表面皮膜の組成と窒化挙動との関係を総合的に判断すると、皮膜の表面が主としてFe系の酸化物で構成され、かつ皮膜の内部では $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度が低く逆に $\text{FeO}$ 濃度が高くなるように適当な予加熱を行うと窒化反応は著しく促進されると言える。

#### 4. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼の1つのSUS304にダイヤモンドバフ研磨加工、120#および500#エメリー紙による湿式研磨、CBN砥石研削後温度と保持時間を使って大気中予加熱を施し、その後 $\text{NH}_3$ ガス中843Kで20hのガス窒化処理を行った。そして窒化挙動におよぼす予加熱時間と仕上げ面の影響を表面皮膜の組成と関連づけて検討した。得られた結論を下記に示す。

- (1) ダイヤモンドバフ研磨後予加熱を施す場合、予加熱時間が長くなるほど窒化されやすくなる。これは予加熱時間が長くなると皮膜中の $\text{FeO}$ の濃度が増加することによる。
- (2) 120#、500#エメリー紙研磨、CBN砥石研削後予加熱してもダイヤモンド研磨後加熱したときより窒化されにくくなる。これは予加熱後の表面皮膜の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度が増加することによるものと考えられる。
- (3) 以上のように、皮膜の表面が主としてFe系酸化物で構成され、かつ内部では $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度が低く逆に $\text{FeO}$ 濃度が高くなるように仕上げ方法と大気中予加熱を組み合わせると、化学的処理を施さなくとも実用的に十分な硬さを持つ均一な厚さの窒化層が得られることが確認された。

## 参考文献

- 1)浜石和人,末吉秀一,中村祐三,清藤純一:日本金属学会誌,59,133-139(1995)
- 2)浜石和人,肥後さより,清藤純一,末吉秀一,中村祐三,塩水孝幸,門松繁:鹿児島県工業技術センター研究報告,10,21(1996)
- 3)浜石和人,末吉秀一,中村祐三,塩水孝幸,門松繁,大園義久:日本金属学会誌,60,616-623(1996)
- 4)大串徹太郎:腐食防食協会誌,42,653-662(1993)
- 5)浜石和人,末吉秀一,塩水孝幸,大園義久:日本金属学会誌,61,1198-1205(1997)
- 6)金属表面技術協会編:金属表面技術便覧,日刊工業新聞社(1977)p.1124