

ステンレス鋼の表面加工及び耐食性に関する研究

素材開発部 瀬知啓久, 松田豪彦*

Effect of Surface Pretreatment and Corrosion Behavior on Nitriding for Stainless Steels

Yoshihisa SECHI and Takehiko MATSUDA

ステンレス鋼の耐食性は、その表面皮膜によって発揮される。ステンレス鋼の耐摩耗性向上のためにガス窒化処理を行った場合、表面加工条件の違いにより表面皮膜の特性に差異が生じている。そこで、表面皮膜の化学組成に及ぼす影響や表面皮膜の生成メカニズムについての研究を行った。オーステナイト系ステンレス鋼の表面窒化層の生成及び耐食性は、材料組成・表面加工条件により大きく影響されることがわかった。具体的には表面加工条件を制御することにより、従来から耐食性が良好とされていたバフ研磨(1 μm)品に次ぐ良好な結果が得られた。

Keyword : ステンレス鋼, 腐食, 表面加工, 窒化処理

1. 緒 言

ステンレス鋼は耐食性材料として広く使用されているが、その耐食性は材料表面に生成した酸化皮膜によって発揮される。一方、最も多く使用されているオーステナイト系ステンレス鋼は硬度が低く、耐摩耗性が問題となっている。また、ステンレス鋼の耐摩耗性向上のためにガス窒化処理を行った場合、表面加工条件の違いにより表面皮膜の特性に差異が生じることが知られている。

当センターでは、平成元年度から平成9年度にかけて「オーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化処理技術の研究」^{1)~3)}並びに「ステンレス鋼の腐食に及ぼす表面加工の影響に関する研究」⁴⁾を実施した。この研究において、ステンレス鋼は加工条件によって表面の酸化皮膜状態が異なることを明らかにしており、このことは耐食性についても影響を及ぼしていると考えられる。

そこで、表面皮膜の化学組成に及ぼす影響や表面皮膜の生成メカニズムについての研究を行い、表面状態に左右されない前処理条件の最適化や耐食性向上を図ることを目的として実験を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材料

産業分野で多く使用されているJIS規格のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304, SUS316及びSUS310Sの各相当材3種類を選択した。各材料には、1273K, 60min加熱後、急冷し溶体化処理を施した。表1にこれら3鋼種のJIS規格化学成分を示す。

表1 供試材料のJIS規格化学成分 (%)

	SUS304	SUS316	SUS310S
C	0.08以下	0.08以下	0.08以下
Si	1.00以下	1.00以下	1.50以下
Mn	2.00以下	2.00以下	2.00以下
P	0.045以下	0.045以下	0.045以下
S	0.030以下	0.030以下	0.030以下
Ni	8.00~10.50	10.00~14.00	19.00~22.00
Cr	18.00~20.00	16.00~18.00	24.00~26.00
Mo	-	2.00~3.00	-

2.2 表面加工条件とその評価

溶体化処理した試料をレジンボンドSiC切断砥石で水冷しながら10mm厚みに切断し、エメリー紙研磨(#500, #120)、バフ研磨(1 μm) (研磨機: STRUERS社製PLANOPOL-2 PEDEM AX-2), 研削加工(研削盤: 岡本機械製作所製 PSG-63DX) およびグラインダ研磨(SiC砥石使用)の4種類5条件の表面加工を施した。これらの表面加工条件を表2に示す。

表2 表面の加工条件

加工方法	加工条件
バフ研磨	エメリー紙#800により研磨加工を施した後、1 μm ダイヤモンド粒子でバフ研磨加工
エメリー研磨	エメリー紙#500による研磨加工 エメリー紙#120による研磨加工
研削加工	CBN砥石(BN 170 P75 BW0: 直径 300mm) 回転数1000 min^{-1} , テーブル送り速度 5 m/min , 切り込み量100 μm による湿式研削加工
グラインダ研磨	SiC砥石(#60)によるグラインダ研磨加工

*企画情報部

なお、グラインダ研磨に関しては、ガス窒化のみ行った。

表面粗さ(Ra)測定には三次元表面構造解析顕微鏡(Zygo Corporation製 New View 5032)を用いた。

表面硬さには、ピッカース硬さ試験機(株アカシ製AAV-502(M2))を用いた。試験荷重は98.07mNとした。

表面生成物の分析には、X線回折装置(株リガク製RAD-II B)を用いた。表面加工を施した表面のX線回折により加工誘起マルテンサイトの有無を調べるとともに、オーステナイトのピーク強度(γ -Fe)とマルテンサイトのピーク強度(α')をもとに、加工誘起マルテンサイトの比率(f)を次式から求めた。

$$f(\%) = \{ \alpha' / (\gamma\text{-Fe} + \alpha') \} \times 100 \quad (1)$$

また、窒化処理した試料についても表面のX線回折を行い、検出された化合物などのピーク強度から、窒化後のマルテンサイト、Cr化合物、Fe窒化物および全窒化物のそれぞれの比率を次式から求めた。

$$\text{Fe}_4\text{Nの比率}(\%) = \text{Fe}_4\text{N} / A \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Fe}_3\text{Nの比率}(\%) = \text{Fe}_3\text{N} / A \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Fe}_2\text{Nの比率}(\%) = \text{Fe}_2\text{N} / A \times 100 \quad (4)$$

$$\text{全窒化物の比率}(\%) = (\text{CrN} + \text{Fe}_2\text{N} + \text{Fe}_3\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}) / A \times 100 \quad (5)$$

$$A = (\gamma + \alpha' + \text{CrN} + \text{Fe}_2\text{N} + \text{Fe}_3\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}) \quad (6)$$

ここで γ -Fe、 α' 、CrN、Fe₂N、Fe₃N、Fe₄Nはそれぞれオーステナイト、マルテンサイト、Cr窒化物およびFe窒化物の最強ピークにおけるピーク強度、Aは全ての結晶相の最強ピーク強度の和である。

2.3 窒化処理条件と窒化処理後の評価

各試料に対して、イオン窒化装置(日本電子工業(株)製 ION NITE JINC-1S型)を用いて、イオン窒化処理を行った。イオン窒化の処理条件を表3に示す。

表3 イオン窒化処理条件

温度 (K)	処理時間 (h)	ガス比	圧力 (Pa)
773	5	N ₂ :H ₂ = 1:1	8×10 ²

また、各試料に対して、雰囲気熱処理炉(株不二越製 EQ-3型)を用いてガス窒化処理を行った。ガス窒化の処理条件を表4に示す。

表4 ガス窒化処理条件

温度 (K)	処理時間 (h)	NH ₃ 導入量 (m ³ /h)
843	20	2.8

窒化処理後の表面の元素分析には、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA:日本電子(株)製 JXA-8621MX)を用いた。試料を厚さ方向に垂直に切断し、その断面を1μmダ

イヤモンド粒子によるバフ研磨で鏡面に仕上げた後に、Fe、Cr、Ni、Nの各元素について面分析を実施した。

作製した各試験片の一部に対して、塩乾湿複合サイクル試験機(スガ試験機(株)製 ISO-3-CY・L(R))を用いて複合サイクル試験を行った。複合サイクル試験はJASO M610(自動車部品外観腐食試験方法)に従い、表5の条件で塩水噴霧→乾燥→湿潤を12サイクル行った(塩水噴霧の合計時間は、24時間)。

表5 複合サイクル試験条件

塩水噴霧	温度35℃, 湿度98%, 2時間
乾燥	温度60℃, 湿度20%, 4時間
湿潤	温度50℃, 湿度95%, 2時間

腐食の評価方法は、試験片上面の腐食が確認された部分を、その当該上面積で除して算出した。

3. 結果と考察

3.1 表面加工後の表面粗さ、表面硬さ及びX線回折結果

SUS304の表面粗さ(Ra)の測定結果を表6に示す。

表6 表面粗さ(Ra)測定結果 (μm)

バフ研磨	エメリー研磨	エメリー研磨	研削加工	グラインダ研磨
(1 μm)	(#500)	(#120)	(#170)	(#60)
0.01	0.10	0.25	0.47	1.18

いずれの試料においてもバフ研磨(1 μm) < エメリー研磨(#500) < エメリー研磨(#120) < 研削加工(CBN#170) < グラインダ研磨の順で表面粗さ(Ra)が大きくなる傾向が見られた。表面粗さに関しては、材料組成の違いによる大きな差は見られなかった。

窒化処理前の表面硬さの測定結果を図1に示す。

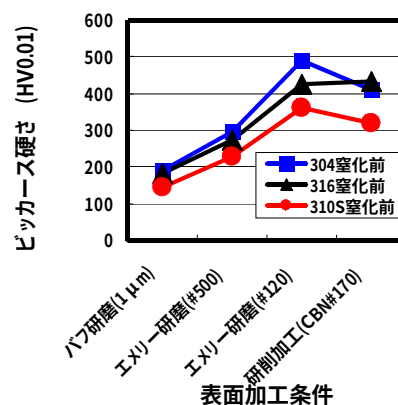


図1 窒化処理前の表面硬さ

いずれの試料においても、バフ研磨(1 μm)<エメリー研磨(#500)<研削加工(CBN#170)<エメリー研磨(#120)の順で表面硬さ(HV0.01)が大きくなる傾向が見られた。これは表面加工変質層の影響によるものと考えられる。

また、材料組成の違いにより硬度に差が生じた。SUS304、SUS316の場合、研削加工(CBN#170)により400HV以上の硬度となっているが、SUS310Sの場合、300HV程度しか硬度が上昇していない。これらの原因を調べるため、X線回折を行ったところ、図2に示すような結果が得られた。

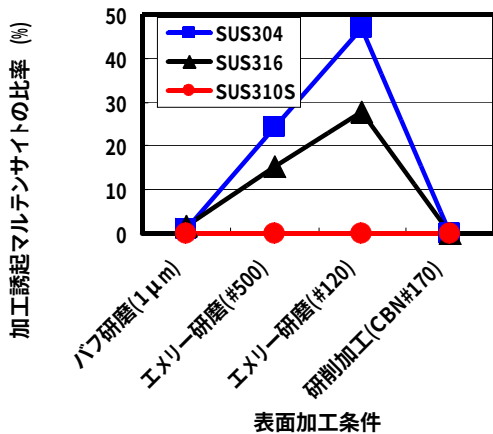


図2 表面加工条件と加工誘起マルテンサイトの生成比率

SUS304の場合、研削加工(CBN#170)では、加工誘起マルテンサイトは見られない。バフ研磨(1 μm)・エメリー研磨(#500)・エメリー研磨(#120)の場合、加工誘起マルテンサイトが見られる。SUS316の場合、研削加工(CBN#170)のみ加工誘起マルテンサイトは見られない。SUS310Sの場合、バフ研磨(1 μm)・エメリー研磨(#500)・エメリー研磨(#120)・研削加工(CBN#170)では、加工誘起マルテンサイトは見られない。

これらの結果からは、SUS304、SUS316において、エメリー紙研磨やバフ研磨(1 μm)の場合、粒度の粗いほうが加工誘起マルテンサイトの比率も大きくなる傾向が見られた。また、SUS310Sにおいて加工誘起マルテンサイトがほとんど見られないのは、オーステナイトが非常に安定化しているためであると考えられる。

表面加工条件により生じた格子定数のひずみについて、以下に述べる。図3は、X線回折によって得られた回折ピークの中からオーステナイトの主な回折ピークである γ (111)に着目し、これに生じた格子定数のひずみをバフ研磨(1 μm)を基準として百分率表示で示したものである。

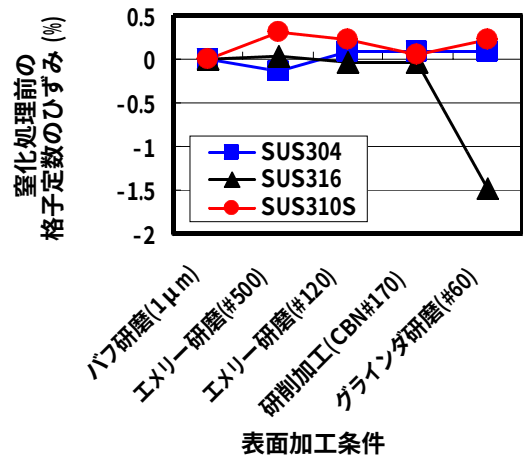


図3 表面加工条件により生じた格子定数のひずみ (バフ研磨(1 μm)を基準とする)

SUS304およびSUS310Sについては、いずれの表面加工条件においても格子定数にほとんど変化は見られないが、SUS316の場合、グラインダ研磨において1.5%程度格子定数が小さくなっている。これは γ (111)のみならず、他のピークでも同様であった。この原因としては、加工の際に発生したひずみが格子定数に影響を及ぼしたのと考えられる。

3.2 イオン窒化における表面加工条件と各種測定結果

イオン窒化処理前後の表面硬さの測定結果を図4に示す。

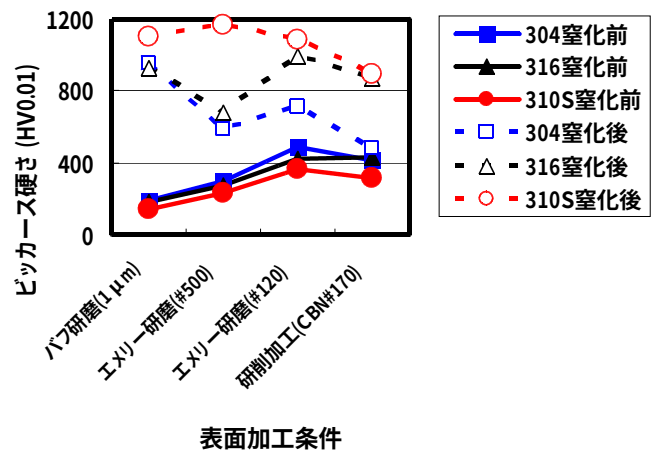


図4 イオン窒化処理前後の表面硬さ

SUS304の場合、窒化後のバフ研磨(1 μm)のみ900HV以上を達成しているが、平均硬さが研削加工(CBN#170)の場合で500HV以下と低い。また、表面加工条件が粗くなるにつれて、表面硬さが低下する傾向にあることが分かる。この原因としては、窒化が進行していない可能性が挙げられる。

SUS316の場合、エメリー研磨(#500)以外は800HV以上を達成しており、表面硬さはSUS304とSUS310Sの中間に位置する。SUS310Sの場合、いずれの加工条件においても他の2鋼種と比較して硬さが高くなっていることが分かる。また、表面粗さが粗くなるに従って硬さは低下する傾向にある。硬さ低下の要因として、生成する窒化層の厚さや生成する窒化物の種類、割合が考えられる。ただし、平均値として900HV程度は研削加工(CBN#170)の場合でも達成している。

3鋼種間の表面硬化挙動について比較する。イオン窒化処理後の硬さに関しては、材料中に含まれるCr含有量に比例して高くなっている傾向にある。これは、Cr含有量が多くなったことにより、CrNが生成しやすくなったことが原因と考えられる。また、全般的に表面粗さが小さいほど、表面硬さも高くなる傾向が見られる。これは、表面加工条件が窒化挙動に大きく影響していることを示している。

X線回折から得られた結果について、以下に述べる。

図5に表面加工条件とイオン窒化処理後のマルテンサイト比率について示す。

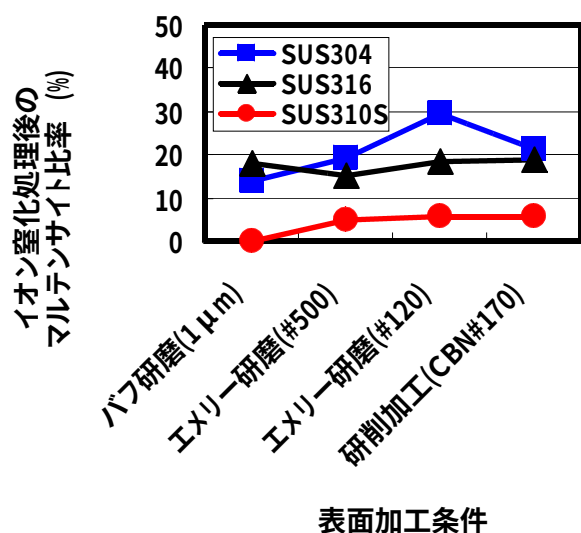


図5 表面加工条件とイオン窒化処理後のマルテンサイト比率

SUS304→SUS316→SUS310Sと合金成分が増大するにつれて、マルテンサイト比率が減少する傾向にあることがわかる。これは個別の加工条件ならびに鋼種間相互の両方にみられる傾向である。この原因については、図2に見られるような加工誘起マルテンサイトの影響並びに合金成分が増大するにつれて顕著に現れるオーステナイト安定化の双方に起因すると考えられる。

また、生成した窒化物比率、マルテンサイト比率と表面加工条件について図6～図8に示す。

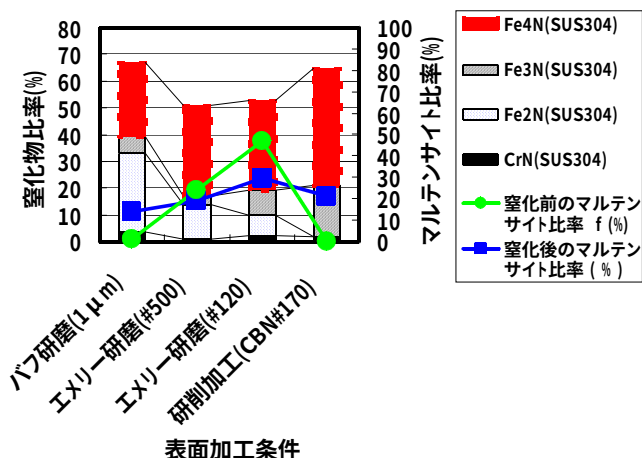


図6 窒化物比率、マルテンサイト比率と表面加工条件 (SUS304)

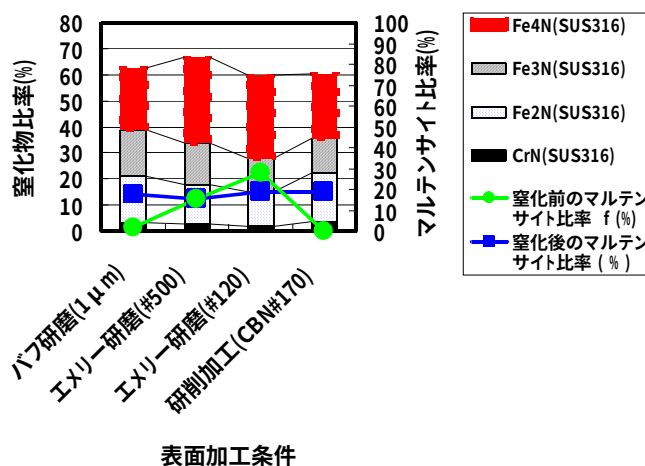


図7 窒化物比率、マルテンサイト比率と表面加工条件 (SUS316)

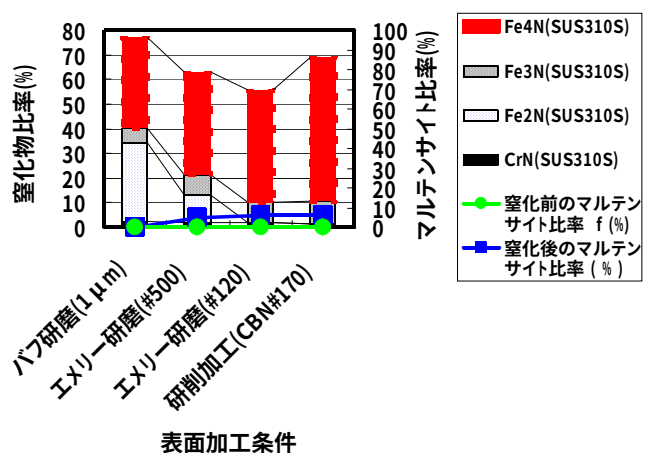


図8 窒化物比率、マルテンサイト比率と表面加工条件 (SUS310S)

SUS304の場合、 Fe_2N はバフ研磨(1 μm)、エメリー研磨(#500)、エメリー研磨(#120)に存在しているが、研磨条件が粗くなるにつれて減少する傾向が見られる。研削加工(CBN #170)では検出できなかった。 Fe_3N は、エメリー研磨(#500)において若干少ないものの表面粗さが粗くなるにつれて増加する傾向が見られる。 Fe_4N は、研削加工(CBN#170)以外では約30%と割合がほぼ一定であり、研削加工(CBN#170)のみ45%前後となっている。 CrN は、窒化物中の比率としては研磨条件によらずほぼ一定である。

SUS316の場合、 Fe_2N はバフ研磨(1 μm)、エメリー研磨(#500)、エメリー研磨(#120)、研削加工(CBN#170)のいずれの場合でも存在している。研磨条件に対する依存性がそれほど見られず、一定の割合で存在する。 Fe_3N は、エメリー研磨(#120)の場合に若干少ないものの、それ以外では15～20%と割合がほぼ一定である。 Fe_4N は、エメリー研磨(#500)、エメリー研磨(#120)の場合に若干多い傾向が見られる。 CrN は、2～3%と研磨条件によらずほぼ一定である。

SUS310Sの場合、 Fe_2N はバフ研磨(1 μm)、エメリー研磨(#500)に存在しているが、研磨条件が粗くなるにつれて減

少する傾向が見られる。 Fe_3N はバフ研磨(1 μm)では若干少ないものの、エメリー研磨(#500)、エメリー研磨(#120)、CBNではそれぞれ窒化物中の比率として15%程度存在する。 Fe_4N は、研磨条件が粗くなるにつれて、窒化物中の比率が増加傾向にある。 CrN は、窒化物中の比率としては、研磨条件によらずほぼ一定である。3鋼種とも窒化の状況がそれぞれ異なる傾向を呈している。生成している化合物の種類には大きな差は見られないが、生成している化合物の量に差異が見られることがわかる。

断面のEPMA分析結果からは、合金元素量の多い鋼種ほど窒化が進行していることが分かった。また、いずれの鋼種においても表面加工条件が粗くなるにつれて窒化が進行しにくくなっているが、研削加工(CBN#170)の場合、表面粗さが大きいにもかかわらず比較的均一な窒化層が形成していた。SUS310SのEPMA分析結果を図9に示す。エメリー研磨(#120)では窒化層が部分的に生成しているのみであるが、研削加工(CBN#170)では均一に生成していることが分かる。

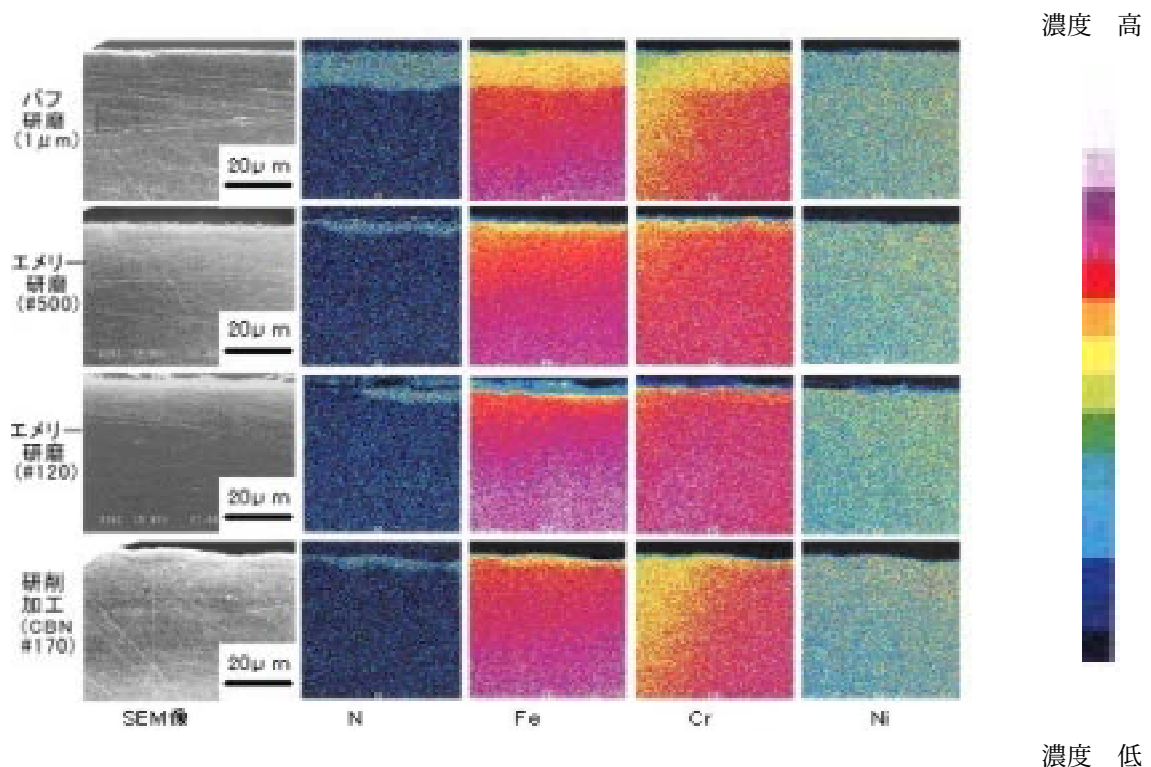


図9 断面EPMA分析結果 (SUS310S)

イオン窒化処理前後のSUS310Sの複合サイクル試験結果を図10に示す。

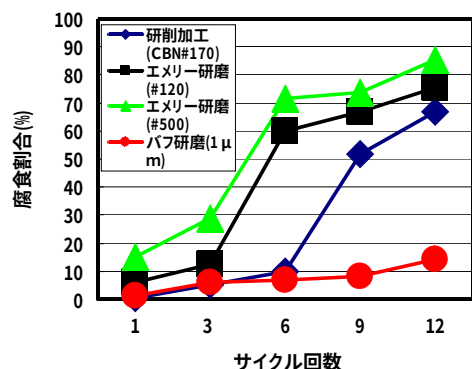


図10 複合サイクル試験結果 (SUS310S)

バフ研磨(1 μm)の場合、12サイクルの試験後も腐食割合が低いことがわかる。エメリー研磨(#500)、エメリー研磨(#120)は、試験回数が増加するにつれて腐食割合も増加している。研削加工(CBN#170)の場合、6回目まではバフ研磨(1 μm)と同等の良好な耐食性を示している。また図8と比較すると、他の2鋼種と比較してバフ研磨(1 μm)、研削加工(CBN#170)での窒化物生成比率が高くなっている。耐食性が向上した理由としては、試料表面が均一な窒化層により覆われたことによるものと考えられる。また、生成している窒化物は、加工条件により異なっている。表面粗さが粗くなるにつれ、Fe₂Nの比率が減少しFe₄Nの比率が大きくなっている。СОЛОДКИНら⁵⁾は、生成している窒化物の違いによって耐食性に差が現れることを示している。したがって今回の結果においても、窒化物の生成状況の違いが耐食性に影響を及ぼすことが示唆された。

なお、SUS304、SUS316の場合は、いずれの試料においても70%以上の面積が腐食していた。また、表面粗さが大きい試料ほど耐食性が低下していた。

3.3 ガス窒化における表面加工条件と各種測定結果

図11にガス窒化処理前後の表面硬さを示す。SUS316のグ

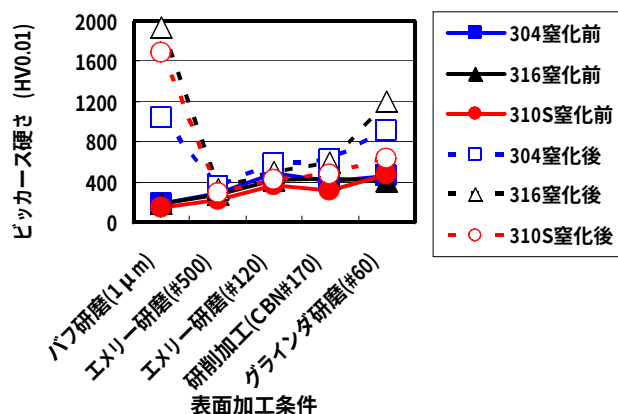


図11 ガス窒化処理前後の表面硬さ

ラインダ研磨の場合、窒化が進行し、表面硬さが向上している。SUS304とSUS310Sの場合、グラインダ研磨では窒化していなかった。SUS316の窒化がほかの2鋼種と比較してより進行している。その理由としては、成分中のMoの存在が考えられる。

SUS304の場合、バフ研磨(1 μm)のみ部分的に窒化が進行しているが、グラインダ研磨ではほとんど窒化していなかった。

SUS316の場合、バフ研磨(1 μm)、グラインダ研磨の双方とも窒化が進行している。図12に示したSUS316の窒化物比率と表面加工条件についてのグラフからも窒化の進行がわかる。また、窒化物比率はバフ研磨(1 μm)、グラインダ研磨のいずれの表面加工条件においてもほぼ同じであるものの、Fe₄NとFe₃Nの割合に差異が見られた。特にFe₄NとFe₃Nに関しては、Fe₄NとFe₃Nの比率がバフ研磨(1 μm)ではおおよそ2:1であるのに対して、グラインダ研磨ではおおよそ1:10となっている。

また、バフ研磨(1 μm)、グラインダ研磨のいずれの表面加工条件においても窒化層の硬さ1200HV以上が得られていることが分かった。窒化層の硬度が900HV以上あれば実用的な表面硬化層として利用できることから、SUS316におけるグラインダ研磨処理は表面硬化の手法として有効であると言える。

SUS310Sの場合、バフ研磨(1 μm)では窒化が進行しているが、グラインダ研磨では窒化は進行していなかった。

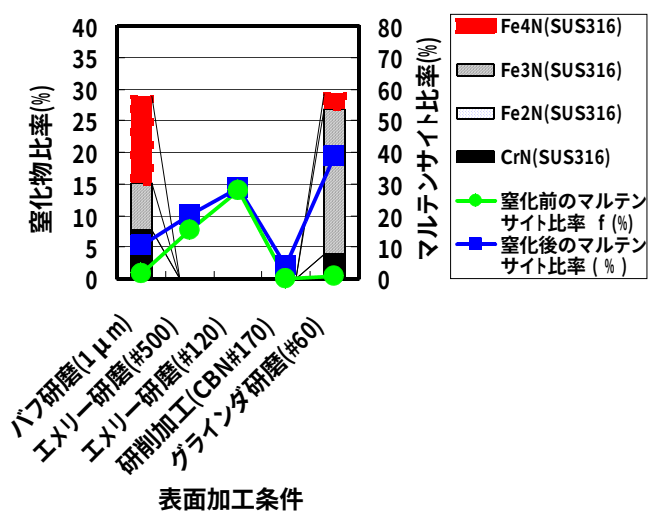


図12 窒化物比率、マルテンサイト比率と表面加工条件 (SUS316)

ガス窒化処理前後のSUS316の複合サイクル試験結果(12サイクル後)を図13に示す。

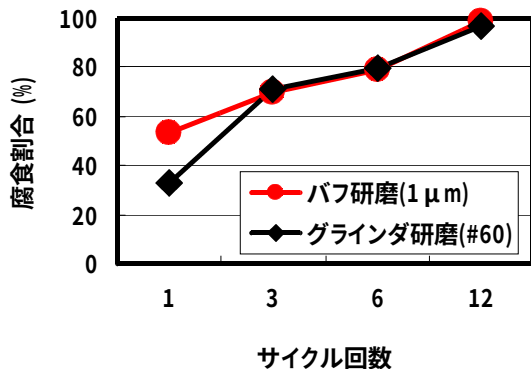


図13 複合サイクル試験結果 (SUS316)

良好な窒化が進行しているバフ研磨(1 μm)とグラインダ研磨の結果を比較すると、従来から耐食性が良好とされてきたバフ研磨(1 μm)とほぼ同等の耐食性が、グラインダ研磨においても達成されていることが分かる。

4. 結 言

ステンレス鋼の表面加工状態と各種窒化処理後の耐食性について検討した結果、次のことがわかった。

(1) オーステナイト系ステンレス鋼のイオン窒化における耐食性は、表面加工条件に影響を受ける。SUS310Sの研削加工(CBN#170)試料を773Kにて5時間イオン窒化処理

した場合、バフ研磨(1 μm)に次いで良好な耐食性を示す。

(2) オーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化は、SUS316の場合顕著に進行する。グラインダ研磨を窒化処理前に行った場合、オーステナイトの格子歪が大きくなる。また、容易に窒化されるようになる。SUS316のグラインダ研磨試料を843Kにて20時間窒化処理した場合、バフ研磨(1 μm)に次いで良好な耐食性を示す。

以上のことから、耐食性にすぐれたオーステナイト系ステンレス鋼の窒化処理には、表面加工条件が大きく影響することがわかった。

参 考 文 献

- 1) 濱石和人, 末吉秀一, 中村祐三, 清藤純一: 日本金属学会誌, **59**, 133-139 (1995)
- 2) 濱石和人, 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, **9**, 21-26 (1995)
- 3) 濱石和人, 肥後さより, 末吉秀一, 塩水孝幸: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **12**, 53-57 (1998)
- 4) 吉田健一, 瀬知啓久, 濱石和人: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **15**, 33-42 (2001)
- 5) СОЛОДКИН Г А, БОЛКОВ Г М, ПАТ Г А У З Л Я: Izv Akad Nauk SSSR Met **5**, 178-180 (1990)