SUS304 ステンレス鋼の B 添加熔融塩浴を用いた ほう化処理に及ぼす処理温度の影響

小山 真 司 福田 達 也 川澄健太郎* 荘 司 郁 夫

群馬大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 12 (2011), pp. 684-689
© 2011 The Japan Institute of Metals

Influence of Processing Temperature on Boriding of SUS304 Stainless Steel by B Added Fused Salt Bath

Shinji Koyama, Tatsuya Fukuda, Kentaro Kawasumi* and Ikuo Shohji

Graduate School of Mechanical System Engineering, Gunma University, Kiryu 376-8515

The austenitic stainless steel is excellent in corrosion resistance, toughness, and workability. But it is inferior to hardness and wear resistance. However, because it is not possible to stiffen by quenching, the development of the method of improving wear resistance is required. Recently, boriding has attracted extensive attention as surface stiffening processing of plain steel. In this research, the influence of processing temperature on the formation layer of SUS304 steel by B added fused salt bath was examined. Boriding were performed in molten borax which contained 4 mass%B at processing temperatures of 1123~1223 K (processing time of 1800 s). As a result of the examination, the hardness of the boriding layer becomes about 2000 HV when the processing temperature of 1223 K. Also the wear resistance too has improved remarkably. Furthermore, it was understood that the formation layer on the surface was FeB, and, additionally, consisted of compounds such as Fe, Cr, and B from the Vickers hardness and the analysis of the X-ray diffraction measurement.

(Received June 30, 2011; Accepted August 24, 2011)

Keywords: boriding, wear resistance, surface hardening, processing temperature, stainless steel

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れ、靱性、加工性、溶接性にも優れているが、耐摩耗性や表面硬さは低い。しかし、焼入れによる硬化ができないことから、オーステナイト系ステンレス鋼に耐食性や表面硬さを付加する方法が求められている。従来このような要求に対し、表面改質の方法として各種コーティングや拡散処理を用いた耐摩耗性や耐食性の改善が実用化されている^{1,2)}。

コーティングはめっきや TiN などのセラミックスを蒸着し、表面に皮膜を形成して鉄鋼材料の表面改質を行う方法である。この方法には、化学蒸着 (CVD : Chemical Vapor Deposition) 法や物理蒸着 (PVD : Physical Vapor Deposition) 法などが知られている。特に TiN は高硬度を有することから耐摩耗性に優れており、耐摩耗性や表面硬さを付与する TiN コーティングが工具などに適用されている³⁻⁵⁾。しかし、このような薄膜付与材は薄膜形成過程から不可避免的に存在するピンホール欠陥⁶⁻⁸⁾、マイクロクラックなどに起因する薄膜自身の割れや、剥離、さらには下地金属の孔食から、膜界面のすき間腐食へと進展することが原因と

考えられる局部腐食が発生し、薄膜の保持が困難となることが報告されている^{9,10)}。一方、拡散処理は、優れた表面硬さや耐摩耗性を有する窒化物や炭化物などの化合物を、元素の拡散により金属表面に形成して、鉄鋼材料の表面改質を行う方法である。この方法には主にガス法、熔融塩法およびプラズマ処理が知られている。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼をこれらの方法で処理するためには、表面の不動態皮膜を除去する必要がある。ガス法を用いて処理する場合には不動態皮膜を酸洗いなどにより除去する必要があり、熔融塩法では処理時間が短いのが特徴であるがシアン塩類を使用することから処理液の管理、排水および排ガスの処理に問題がある。プラズマ法は、特にプラズマ窒化が知られており、ガスの利用効率がよく無公害であるなどの利点があるが、設備費が高額であり、またオーステナイト系ステンレス鋼はこれらの処理により耐食性が著しく損なわれるという報告がある¹¹⁾。

ここで、高硬度を有する金属との化合物として、ほう化物が挙げられる。金属材料にほう化処理を適用することでほう化層を形成でき、耐摩耗性、高温硬さ特性や耐食性が向上することが知られているが、窒化や浸炭に比べて報告例は極めて少ない。ほう化処理は粉末パック法¹²⁾、気体法¹³⁾、熔融塩浸漬法¹⁴⁾、電解ほう化法¹⁵⁾に大別され、中でも熔融塩浸漬法は特殊な設備が必要でないことから最も簡便な方法である。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼に対して

* 群馬大学大学院生、現在：日立オートモティブシステムズ株 (Graduate Student, Gunma University, Present address: Hitachi Automotive Systems, Ltd.)

粉末パック法や気体法を適用した報告はなされているが、熔融塩浸漬法を適用した報告は多くない。さらに熔融塩浸漬法では、ほう砂やほう酸を主成分としたものに炭化ボロンまたはフェロボロンを加えたものが一般的であり、熔融塩浴の長寿命化が期待できる B 単体(ホウ素源)を添加した報告はない。

そこで本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の機械的特性を改善するため、B 添加ほう砂熔融塩浴を用いたほう化処理に着目し、形成されるほう化層の機械的特性に及ぼす処理温度の影響について検討することを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼として SUS304 を研究対象とした。同材の化学組成を Table 1 に示す。試験片形状は、圧延材よりマイクロカッターを用いて 70 mm×20 mm×5 mm に切り出し、試験片の中心で、上部から 5 mm の位置に攪拌治具への固定用の φ 3.1 mm の穴をあけ、試験に供した(Fig. 1)。また試験片のほう化処理面は、エメリー紙で 4000 番まで研磨し仕上げた。

B 添加ほう砂熔融塩浴は、以下の方法で調製した。まず、四ほう酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 99~103%)および B 粉末(40 μm , 99%)を電子天秤を用いて 280 g および 11.7 g 秤量した。その後、SUS304 ステンレス鋼製のるつぼ(φ 53×75 mm³)に秤量した試薬を装入し、電気炉中にて 1223 K まで加熱熔融させ、熔融液を十分に攪拌することで熔融塩浴とした。

ほう化処理は、Fig. 2 に示すように、るつぼの底面からの距離を 10 mm とし、ステンレス製シャフトに固定した試験片を、浴中で 20 rpm に回転させることで行った。なお処理時間は 1.8 ks で一定とし、処理温度は 1123, 1173 K および 1223 K とした。処理終了後、試験片を浴中から取り出し水中に投入することで急冷した。その後、試験片を水中にて 1.8 ks 間煮沸し、試験片表面の付着物を除去した。

処理表面および断面の硬さは、ビッカース硬さ試験機(アカシ製, MVK-H1)を用いて測定した。また処理表面に形成されたほう化層の同定には、X 線回折装置(理学電機, RINT2100V/PC, $\text{CuK}\alpha$, 32 kV, 20 mA)を用いた。試験片断面の組織観察は、処理表面に対して垂直方向に切断後、切断面をエメリー紙を用いて 4000 番まで研磨した後、バフ研磨(0.3 μm)仕上げし、30 mass%エタノール+8 mass%塩酸+3 mass%塩化鉄(II)の溶液で腐食して組織を現出させた。なお組織観察および元素分析は、走査型電子顕微鏡(島津製作所製, SSX-550)および装置付属の EDX を用いて加速電圧 15 kV で行った。摩耗試験は、Ball-on-disk-type の摩擦摩耗試験機(レスカ製, FPR-2000)を用い、半径 3/32 inch (≈ 2.381 mm)の ZrO_2 製ボールに 4.9 N の荷重を加え、回転半径を 2.5 mm, 相対接線速度を 100 mm/s として、摺動距離 2880 m まで行った。また摩耗試験後の摺動部深さは、測定顕微鏡(ミットヨ製, MF-UA1020TH)を用いて測定した。

Table 1 Chemical composition of SUS304 stainless steel used in this study. (mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.05	0.61	0.95	0.026	0.006	8.03	18.16	Bal.

Fig. 1 Schematic illustration of specimen to be processed.

Fig. 2 Experimental setup with a stirring mechanism for boriding.

3. 実験結果と考察

3.1 処理表面の硬さおよび X 線回折

B 添加ほう砂熔融塩浴を用いたほう化処理後の試験片の表面硬さに及ぼす処理温度の影響を調べるため、ビッカース硬度試験機を用いて表面硬さ測定(荷重 4.9 N, 保持時間 10 s)を行った。各試験片表面における測定結果を Fig. 3 に示す。なお図中の破線は、処理前の表面硬さを測定した結果を示している。Fig. 3 より、処理前の表面硬さが約 200 HV 程

度であったのに対し、処理温度が 1173 K 以下では約 250 HV であったが、1223 K に上昇させると 450 HV まで上昇した。

次に、試験片表面のほう化物層形成に及ぼす処理温度の影響を調べるため、試験片表面を X 線回折により同定した。同定結果を Fig. 4 に示す。処理温度を 1123 K とした場合は、試験片表面に主として Cr のほう化物 (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB) および Fe_2B のピークと SUS304 の小さなピークが検出された。処理温度を 1173 K に上昇させると、SUS304 のピークが検出されなくなり、Cr のほう化物 (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB) および Fe_2B のピーク強度が増加する傾向が認められた。さらに処理温度を 1223 K に上昇させると、Cr のほう化物 (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB) および Fe_2B のピーク強度が低下し、主として FeB のピークが検出されるようになった。以上の解析結果から、処理温度が 1123~1173 K では主として Cr のほう化物 (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB) および Fe_2B が生成され、

Fig. 3 Surface microhardness of the specimen after boriding at various processing temperatures.

処理温度の上昇とともに生成層中への B の拡散浸透が促進された結果、処理温度が 1223 K では、B の割合の高い FeB からなる化合物が生成されたものと考えられる。 FeB および CrB の硬度はそれぞれ 2000 HV および 1200 HV 程度であることが知られている¹⁶⁾。したがって本処理により得られた FeB または CrB などからなる化合物層、すなわち硬化層が薄いために高い表面硬度が得られなかったものと考えられる。

3.2 断面の組織および硬さ推移

処理表面の断面組織に及ぼす処理温度の影響を調べるため、SEM による断面組織観察を行った。組織観察結果を Fig. 5 に示す。なお図中には、Fe, Cr, Ni および B の線分析結果も併記した。観察の結果、処理温度が 1123 K の場合は、B が拡散していると考えられる 3 層からなる層状組織が認められた。処理温度を 1173 K に上昇させると、処理温度が 1123 K で観察された各層の幅が増加し、表面側より順に灰色を呈した層、明るい灰色を呈した層および網目状の組織が明瞭に認められるようになった。さらに処理温度を 1223 K に上昇させると、1173 K 以下では認められなかった他の領域とはコントラストの異なる黒色を呈した層状組織が最表面に形成されている様子が認められた。したがって、処理温度が 1123 K および 1173 K では 3 層、1223 K では 4 層からなる層状組織が形成されることが分かった。以降、観察されたこれらの層状組織を、Fig. 5 の図中に示すように、処理温度が 1123 K の場合は A 層~C 層、1173 K の場合は D 層~F 層、1223 K の場合は G 層~J 層と呼ぶこととする。

これらの母材とは異なるコントラストを呈した組織中の元素分布を調べるため、EDX により線分析を行った。その結果、本報では最も高い処理温度である 1223 K とした場合は、表面側の G 層中において母材に比べ Fe, Cr および Ni の検出量が減少していた。一方で B が処理表面近傍におい

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the surfaces of various specimens after boriding.

Fig. 5 Cross-sectional SEM images and line analysis profiles of the surface layer after boriding.

て母材部に比べ検出量が多いことから、G 層は主として処理表面から B が拡散して形成されたと考えられる領域であることが分かった。H 層中においては、G 層との境界領域から B が減少し始め、一方で Fe が濃化し、Cr の検出量も増加する傾向が認められた。I 層中においては、Fe の検出量が急激に減少した後に母材程度まで回復している様子が認められるが、最も Fe の検出量が減少した領域において Ni が濃化した後に母材程度まで減少していた。また Cr については、H 層中から引き続き検出量が増加しており、Ni が母材程度まで減少した後に母材に比べると濃化している様子が認められた。J 層中においては、Fe の検出量の増加に伴い、Cr, Ni および B は母材と同等の検出量へと変化していた。一方、処理温度を 1123 K および 1173 K とした場合の各元素の線分析結果は、1123 K とした場合の G 層を除く H, I および J 層の元素分布とよく一致していた。したがって、A-B-C 層、D-E-F 層および H-I-J 層は同じ組織であると推察される。これは、後述の各層における断面硬さが一致していることから裏付けられているものと考えられる。

以上の分析結果から、各層のコントラストに違いが生じたのは、主として表面層における Cr および Ni の欠乏層の生成と、各層に含まれる B 含有量が異なるためであることが示唆された。さらに、処理温度の上昇とともに、D-E および I 層中あるいはそれより母材側の領域において特に Ni の濃化が顕著に認められるようになった。これは、処理中に表面部より FeB, Fe₂B または Cr₂B などが成長したことにより Ni を深部へ移動させたのではないかと推察される。また面分析の結果、網目状の組織からは高濃度の Cr が検出された。ステンレス鋼は高温環境において、わずかに含有する C

により Cr が粒界に析出することが知られている¹⁷⁾。よって本処理で認められた網目状の組織についても Cr が粒界に析出したものと考えられる。

次に、処理後の試験片の断面硬さ推移に及ぼす処理温度の影響を調べるため、ビッカース硬さ測定を行った。なお測定は、測定荷重を 0.25 N として負荷後、10 s 保持してから除荷し、処理表面に対して水平および垂直方向に十分な間隔（くぼみの中心間距離の 3 倍以上）を保ちながら行った。測定結果を Fig. 6 に示す。処理温度を 1123 K とした場合は、本研究で用いた硬度試験機では測定可能な硬化層厚さ（2000 HV であっても圧痕の対角線長さは約 5 μm となる）を有していなかったため十分な測定結果を得ることができなかったが、処理温度を 1173 K に上昇させた場合は、表面近傍すなわち D 層中において約 1500 HV、E 層中では 1000 HV 程度の硬化層が形成されていた。さらに処理温度を 1223 K に上昇させた場合は、G 層中では約 2000 HV、H 層中では約 1500 HV、また I 層中では約 1000 HV 程度の硬化層が形成されていた。ここで、Fe, Cr および Ni のほう化物の硬度はそれぞれ 1600 HV 以上、1200~1500 HV および 1200 HV 程度であることが知られている。したがって、少なくとも処理温度が 1173 K の場合は主として表面層より Cr₂B および Fe₂B 層、Ni のほう化物層の順、処理温度が 1223 K の場合は FeB 層、Cr₂B および Fe₂B 層、Ni のほう化物層の順に化合物層が形成されたものと考えられる。

3.3 耐摩耗性に及ぼす B 添加量の影響

処理後の試験片表面の耐摩耗特性を調べるため、Ball-on-disk-type の摩耗試験を行った。摩耗深さおよび SEM によ

Fig. 6 Microhardness profiles of the specimen after boriding at the temperature of (a) $T=1123$ K, (b) $T=1173$ K, and (c) $T=1223$ K.

る摺動部観察結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。また、SEM 観察結果より摩耗幅を求め、摩耗試験用ボール(ボール半径 $3/32$ inch ≈ 2.381 mm)が摩耗しなかったと仮定して、式(1)により摩耗深さを計算した結果を実測値とともに Table 2 に示す。

$$d = 2.381 - \sqrt{(2.381)^2 - \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad (1)$$

なお、 d および w はそれぞれ摩耗深さの計算値(mm)および摩耗幅の実測値(mm)である。

摩耗試験後の摩耗深さは、Fig. 7 に示すように、処理温度を 1123 K から 1173 K に上昇させると、約 $46 \mu\text{m}$ から $37 \mu\text{m}$ に緩やかな減少傾向を示したが、処理温度を 1223 K に上昇させると、約 $10 \mu\text{m}$ となり、摩耗の進行が極端に減少

Fig. 7 Influence of the processing temperature on wear depth.

した。また摺動幅は、Table 2 に示すように、処理温度を 1123 K から 1173 K に上昇させると、約 1.2 mm から 1.1 mm に緩やかな減少傾向が認められるのみであったが、処理温度を 1223 K に上昇させると約 0.5 mm となり、極端に減少していた。さらに、摺動幅から式(1)を用いて計算により求めた摩耗深さの計算値は、Table 2 に示すように、本研究で用いた処理温度のいずれの実測値よりも大きな値を示していた。

摺動部を SEM および EDX により観察および面分析した結果、Fig. 8 に示すように、著しい摩耗が認められた処理温度 1173 K 以下では、摺動部の全面において淡いコントラストを呈していた。また面分析の結果、この淡いコントラストを呈した領域からは O が強く検出された。処理温度を 1223 K に上昇させると、摺動痕は淡いコントラストを呈した領域と黒いコントラストを呈した 2 種類の領域が認められるようになった。面分析の結果、黒いコントラストを呈した領域からは試験片表面の未摺動部を超える O が検出されたが、淡いコントラストを呈した領域からは未摺動部と同等の検出量であった。

ここで、Fig. 6 および Table 2 の硬化層深さと摩耗深さの関係から、硬化層の厚さ以上に摩耗した場合と、摩耗試験が硬化層中で終了した場合では、摩耗形態が異なっていることが分かる。すなわち、硬化層深さ以上に摩耗が進行した場合には、摺動痕に酸化した領域が認められ、また掘り起こしや引っかいた痕のような特徴を有していることから、凝着摩耗とアブレシブ摩耗が同時に生じていたものと考えられる。一方、摩耗試験が硬化層中で終了した場合は(処理温度 1223 K)、黒いコントラストを呈した領域が認められるようになった。なお、ほう化処理を適用した鋼では、 FeB と Fe_2B との境界部で剥離、脱落が生じることが報告されている¹⁸⁾。したがって処理温度 1223 K において、淡いコントラストを呈した領域は摩耗試験後に残存した FeB 層であると考えられ、この層が摩耗試験中に、剥離、脱落したことでボールとの間に硬化層を含む硬い粒子が生じ、この粒子によるアブレシブ摩耗により摺動部の摩耗が進行したものと考えられる。またこの結果、黒いコントラストを呈した領域、すなわち Cr_2B および Fe_2B 層が露出したものと考えられる。さらに、脱落した硬化層を含む粒子によるアブレシブ摩耗により

Fig. 8 SEM images and EDX analysis of the surfaces after wear testing at various processing temperatures.

Table 2 Wear width and depth of the specimens after wear testing at various processing temperatures.			
Processing temperature [K]	Wear width [mm]	Wear depth [μm]	
		Measured	Calculated
1123	1.18	46	74
1173	1.08	37	62
1223	0.52	10	14

ボール側も摩耗したため、摩耗深さの計算値が実測値を上回ったものと考えられる。

以上の検討結果から、処理温度を 1223 K とした場合のみ、摩耗試験後の摩耗深さが、 Cr_2B および Fe_2B が露出している層内と考えられる深さで摩耗の進行が抑制されていることから、 Cr_2B および Fe_2B からなる化合物層は優れた耐摩耗性を有していることが示唆された。しかしながら、 Cr_2B および Fe_2B からなる化合物層が薄い場合には、処理温度が 1173 K の場合のように摩耗を抑制できないことから、適用箇所に応じた処理温度の最適化が必要であることが分かった。

4. 結 言

本研究では、SUS304 ステンレス鋼のほう化処理において、形成される硬化層に及ぼす処理温度の影響を調べ検討を加えた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 断面硬さ推移測定の結果、処理温度の上昇とともに硬化層厚さが増加し、1223 K では 2000 HV 程度の硬化層が形成されることが分かった。

(2) 元素分析および断面硬さ測定の結果、形成される硬化層は主として処理表面より順に Cr_2B および Fe_2B 層、Ni のほう化物層からなり、処理温度を 1223 K とした場合のみ最

表面に FeB が形成され、この順に硬度が低下していた。

(3) Ball-on-disk-type 摩耗試験の結果、処理温度の上昇とともに耐摩耗性が向上し、これは主として生成層中に形成される Cr_2B および Fe_2B 層が寄与していることが明らかとなった。

文 献

- 1) R. L. Liu and M. F. Yan: Surf. Coat. Technol. **204**(2010) 2251–2256.
- 2) S. Koyama and K. Kawasumi: J. Japan Inst. Metals **74**(2010) 656–661.
- 3) S. Hogmark, S. Jacobson and M. Larsson: Wear **246**(2000) 20–33.
- 4) C. Ruset, E. Grigore, G. A. Collins, K. T. Short, F. Rossi, N. Gibson, H. Dong and T. Bell: Surf. Coat. Technol. **174–175**(2003) 698–703.
- 5) E. Grigore, C. Ruset, K. Short, D. Hoeft, H. Dong, X. Y. Li and T. Bell: Surf. Coat. Technol. **200**(2005) 744–747.
- 6) H. Uchida and M. Yamashita: Vacuum **59**(2000) 321–329.
- 7) A. Kagiya, K. Terakado and R. Urao: Surf. Coat. Technol. **169–170**(2003) 397–400.
- 8) R. Morita, K. Azuma, S. Inoue, R. Miyano, H. Takikawa, A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Uchida and M. Yatsuzuka: Surf. Coat. Technol. **136**(2001) 207–210.
- 9) L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta and R. Silva: Thin Solid Films **317**(1998) 351–355.
- 10) F. Lang and Z. Yu: Surf. Coat. Technol. **145**(2001) 80–87.
- 11) C. X. Li and T. Bell: Corros. Sci. **46**(2004) 1527–1547.
- 12) O. Zdemir, M. A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal and A. H. Ucisik: Vacuum **83**(2009) 175–179.
- 13) X. Qiao, H.-R. Stock, A. Kueper and C. Jarms: Surf. Coat. Technol. **131**(2000) 291–293.
- 14) S. Taktak: Materials and Design **28**(2007) 1836–1843.
- 15) G. Kartal, O. L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir and S. Timur: Appl. Surf. Sci. **257**(2011) 6928–6934.
- 16) A. Pertek and M. Kulka: Surf. Coat. Technol. **173**(2003) 309–314.
- 17) K. Han, Y. Xin, R. Walsh, S. Downey II and P. N. Kalu: Mater. Sci. Eng. A **516**(2009) 169–179.
- 18) O. Allaoui, N. Bouaouadja and G. Sainderran: Surf. Coat. Technol. **201**(2006) 3475–3482.