不 銹 鋼 の イ オン 窒 化

浦 尾 亮 一*・小 又 隆*

Ion-nitriding of Stainless Steels

Ryoichi URAO* and Takashi KOMATA*

It is difficult to nitride stainless steels with out treatments for their surfaces because they have strongly passivated surface films. An ion-nitriding method seemed to be effective for nitriding these steels, as the passivated films could be removed by ion's sputtering. Stainless steels were ion-nitrided in gas mixtures of nitrogen and hydrogen in the present study. Highly hardened surface layers were obtained in short nitriding times of 1-5h. The layers had decreasing depth in order of the stainless steels of ferritic, ferrite-austenite mixing, and austenitic structures. The depth of the layers decreased with increasing chromium content in the steels. It is suggested that the precipitation of chromium nitride caused the high surface hardening of the stainless steels, because the presence of the nitride was confirmed by X-ray diffraction.

1. 結 言

不銹鋼の表面はち密な不動態皮膜によって覆われているため窒化することが大変困難であるが、イオン窒化法により不銹鋼を窒化するとイオンのスパッタリング作用^{1),2)}および水素イオンの還元作用により不動態皮膜を破壊できるので、不動態皮膜を除去するための前処理³⁾を施す必要がなく、比較的容易にかつ短時間に窒化することができると考えられる。しかし、不銹鋼のイオン窒化に関する報告は少なく、しかも 18Cr-8Ni 鋼のイオン窒化に限られているようである^{4),5)}。そこで、種々の不銹鋼のイオン窒化を試み、硬さ、組織、析出物について調べ、検討を加えた。

2. 実験方法

イオン窒化装置の略図を図1に示す。窒化室は直径290 mm、高さ240mmのガラス製ベルジャーでできている。陽極は 18Cr-8Ni 鋼製の直径 86mm、厚さ 3 mm の円板で、また陰極は大きさ約 40×50×0.5mm の 18Cr-8Ni 板で作った。窒化温度は陰極の一端をアルミナ管に巻き付け、その中に熱電対を挿入し測定した。電極間距離は20 mmとした。窒化室の排気は油回転および油拡散ポンプにより行ない、真空度は電離真空計、ピラニ真空計および水銀柱により測定した。

試料としては13Cr-3.5Ni鋼, SUS630, SUS316, SUS347, SUS304, SCS19 および SUS310を用いた。13Cr-3.5 Ni鋼は1030°Cより油焼入れ後 680°Cで2h, また SUS360 および SUS316 は1040°Cより油焼入れ後 620°Cで4h焼も

どした。他の鋼は1050°Cで2h 溶体化処理した。試料の大きさは 10×15×2mm とし、窒化室に装入する直前に 1200メッシュのエメリー紙で表面を研磨した。イオン窒化は、クリーニングのため6Torrの水素ガス中で約 450 °Cで15min 間予備放電した後、窒素と水素の混合ガス中において窒化温度 550°Cで行なった。これは SUS304 を 550°Cでイオン窒化した際、硬く深い硬化層が得られたからである⁴⁾。窒化後、試料の硬さ、組織、析出相を調べ、各鋼の窒化状態について比較検討した。なお、析出相はX線回折法により、管球には Co を使用、管電圧 27 kV, 管電流 3mA で測定した。

3. 結果および考察

3-1 硬さ分布

各種不銹鋼を 30, 50 および70%の窒素を含む窒素と水素の混合ガス中で窒化温度 550°C, ガス圧 6Torr にて 1 ~5h イオン窒化した。全体的には窒素ガス含有量の 高

Fig.1 Ion-nitriding apparatus.

*茨城大学工学部 (〒316 日立市中成沢町4-12-1)

Fac. of Tech., Ibaraki Univ. (4-12-1, Nakanaru-sawa, Hitachi, Ibaraki 316)

いガスを使用した時の方が多少硬化深さが深くなる傾向があった。しかし、ここでは実験したガス中ばらつきが少なく比較的安定して硬化が進行したガス組成での各不銹鋼の硬さ分布曲線を図2に示す。図よりわかるように、これらの鋼の表面層の硬さは Hmv 1000以上あり、強く硬化しているといえる。また、表面近くではほぼ一定の高い硬さを保っているが、ある深さの所で急に地の硬さまで硬さが低下している。全体的に見て、クロム含有量の高い鋼は硬化が激しいが、硬化深さは浅い。最もクロム含有量の高い SUS310 では窒化時間 5h で表面硬さ 1400Hmv と著しく硬化したが、硬化深さは 15 μ m と浅かった。さらに、窒化時間 2h までは硬さの上昇がほとんど見られない。このように、高クロム鋼でイオン窒化の初期に硬化の遅れる原因は、試料表面をエメリー紙で研摩後直ちに窒化室に入れ窒化したとはいえ、試料表面にすぐにクロムを主体とした酸化皮膜が再形成されるので、これをイオンのスパッタリング作用で破壊するのにかなりの時間を要するためであろう。クロム含有量の低い鋼は高い鋼に比べ硬化部の硬さは低いが硬化深さは深かった。

図2の硬さ分布曲線において最高硬さの32%の硬さに対応する深さを硬化深さとし、各不銹鋼の窒化時間と硬化深さの関係を求めた。その結果を図3に示す。各鋼と

も窒化時間が長くなると硬化深さは深くなっている。しかし、硬化深さの増す割合は処理時間の経過とともに急速に低下している。一般に試料表面より原子を試料中に熱拡散させる場合、試料表面の溶質原子濃度が一定である時には、溶質原子の平均拡散距離 $\bar{x}$ と時間 t との間には次の様な関係式⁸⁾が成立する。

$$\bar{x} = (2Dt)^{1/2}$$

ただし、 D は溶質原子の拡散係数、 $\bar{x}$ は試料表面における溶質原子濃度の32%の組成の点までの深さに相当する。今、硬化深さを $\bar{x}$ に等しいと仮定すると、硬化深さは窒化時間の平方根に比例することになる。この場合、図3の各曲線の傾きは $1/2$ とならなければならない。曲線の傾きはほぼ $1/2$ に近い値となっているが、窒化初期においては $1/2$ より大きく、時間が経過すると $1/2$ より小さくなる傾向がある。

鉄は α および γ の2相をとり得るが、相が異なると窒素の拡散速度が変化する⁷⁾ので、鉄の結晶構造の違いは窒化深さに大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、試料として用いた不銹鋼が窒化温度で如何なる相となっているかを調べるため、Schafmeisterの求めた650°CにおけるCr-Fe-Ni等温平衡状態図⁸⁾およびFe-Cr, Fe-Ni平衡状態図⁹⁾よりCr-Fe-Ni状態図の等温断面図を推定した。図4において、実線が550°C、点線が650°Cに

Fig.2 Hardness distribution curves of the stainless steels ion-nitrided at 550°C for 1-5 h under a pressure of 6 Torr.

おける断面図である。図中に各不銹鋼の組成の位置を示した。鋼種によっては銅、モリブデン等他元素を多く含むものもあるので、図に表示した位置は必ずしも正確な位置とはいえないが、窒化時に試料中に存在する相に対する見識を得ることは十分可能である。これよりわかるように、550°Cで α 単一相となる鋼は13Cr-3.5Ni鋼およびSUS630で、これらの鋼は図3において最も硬化深さの深い鋼にあたる。また、 α と γ の混合組織を持つSUS316、SUS347、SUS304およびSCS19は次に硬化深さの深いグループに属する。 γ 単一相のSUS310は上記の鋼に比較し特別に硬化深さが浅い。これは先に示した窒化初期に硬化が遅れることおよび次に示す窒素がクロムの窒化物として捕えられることの他に、 γ 鉄中の窒素の拡散が α 鉄に比べ困難である¹⁰⁾ことにも起因していると考えられる。

窒素の一部は鉄中に固溶される。しかし、後に示すように、窒素の多くは表面近くでは鉄およびクロムの窒化物として、また非常に薄い表面層を除いた硬化部の大部分ではクロムの窒化物として存在する。そこで、表面より地の鉄中に拡散浸透する窒素はすべてクロムにより捕えられ窒化物として消耗すると考えると、窒素の消耗量はクロム含有量に比例するので、クロム含有量の多い鋼ほど硬化層の厚さが薄くなることが予想される。各鋼のクロム含有量と硬化深さの関係を図5に示した。かなりばらつきが大きいとはいえ、硬化深さはクロム含有量の増加に従ってほぼ直線的に減少しているといえよう。したがって、不銹鋼の硬化深さは鋼中における窒素の拡散の難易の他にクロムの含有量に対しても強い関係がある。不銹鋼中に含まれている他の含有元素も何らかのかたちで硬化深さおよび硬さに影響を与えていると考えられるが、調べた鋼種が少ないので、ここでその効果について検討することはできない。しかし、クロムの含有量に比較し窒化物をつくる元素含有量が少ないので、ここで得られた結果を大きく左右することはないであろう。

Fig.3 Relations between the depth of the hardened layer and the nitriding time.

ニッケルは窒素を固溶しにくい⁹⁾ことから、鋼中における窒素の拡散を妨げるものと考えられる。

3-2 窒化組織と生成層のX線回折

3-2-1 窒化時に α 相を持つ不銹鋼

13Cr-3.5Ni鋼を6Torrの50%窒素と50%水素の混合ガス中にて試料温度550°Cで5hイオン窒化した時の断面組織の光学顕微鏡写真を図6(a)に示す。写真中黒く腐食されている部分は先に示した図2(a)の硬さ分布曲線と対比させるとわかるように、この鋼をイオン窒化した際の硬化部分に相当し、この部分の硬さは約Hmv1000以上あり非常に高い。黒く腐食される部分の厚さは窒化時間の経過とともに厚くなっていた。腐食された個所の組織に注目すると、図7(a)より明らかなように試料は完全

Fig.4 Equilibrium diagram for interpretation of phases in stainless steels at 550°C.

Fig.5 Relations between the depth of the hardened layer and the chromium concentration of ion-nitrided stainless steels.

に焼もどされ α 鉄相となっているにも拘らず、窒化層はマルテンサイト様の針状組織に腐食されている。窒化処理後、鋼の表面のX線回折をすると0.5hの窒化処理で既にクロムの窒化物 CrN 、 Cr_2N および鉄の窒化物 $\gamma\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ が析出していた。鉄の回折強度は窒化時間が長くなると弱まり図7(b)のように5hでは(110) αFe 反射がわずかに認められる程度となるが、一方、鉄の窒化物は窒化時間とともに高く鋭くなった。このことは試料表面で鉄の窒化物層が成長していることを示している。クロムの窒化物のピークは窒化時間の経過とともに高くなる。また、窒化物のピークがブロードなことから、クロムはかなり微細な析出物として析出していることが予想される。したがって、クロムの窒化物は硬さの上昇に大きな寄与をしていると考えられる。図7(c)~(e)は5hイオン窒化した13Cr-3.5Ni鋼の表面を5~30 μm 削った後X線回折した時のチャートである。これよりわかるように、鉄の窒化物の存在するのは試料の極く表面近くのみで、この場合 $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ は約5 μm 、 $\gamma\text{Fe}_4\text{N}$ は約10 μm あたりまでである。また表面近くには γ 鉄も同時に生成していることがわかる。内部では図7(e)よりクロムの窒化物が α 鉄中に析出しているものと考えられるが、双方のピークが非常にブロードなことより、微細なクロムの

窒化物が析出ひずみをともなって α 鉄中に析出しているものと考えられる。図6(a)において黒く腐食されていないさらに内部をX線回折すると、 α 鉄のみのピークが得られ窒化物のピークは検出されなかった。

SUS630は今回実験した鋼中では13Cr-3.5Ni鋼についてクロム含有量が少なく、かつ α 鉄単一相であるので、硬化層の厚さは13Cr-3.5Ni鋼について厚い。図6(b)に組織写真を示した。この鋼は13Cr-3.5Ni鋼と良く似た窒化のされ方をしており、析出相も13Cr-3.5Ni鋼とはほぼ同じであった。

3-2-2 窒化時に γ 相を持つ不銹鋼

SUS310は窒化温度550°Cで γ 鉄単一相である。このようなオーステナイト鋼をイオン窒化した場合、フェライト地の不銹鋼を窒化した時に比較し、窒素が鋼中に拡散浸透するために不利な点が多々ある。まず、 γ 鉄中では α 鉄に比べ窒素の拡散が困難である。次に、鋼をオーステナイト化するために多くの場合多量のニッケルを添加しているが、ニッケルは窒素をほとんど固溶しない金属であるので、窒素は鋼中を拡散浸透しにくくなるものと思われる。さらに、ニッケルおよびクロムを添加した不銹鋼はクロム単独のものに比べ、イオン衝撃により破壊されにくい、緻密で強固な不動態皮膜を形成し、窒素の

Fig.6 Micrographs of the stainless steels ion-nitrided at 550°C for 5 h under the pressure of 6 Torr. Etched by nital. ($\times 500$)

- (a) 13Cr-3.5Ni, 50% N_2 -50% H_2 (b) SUS630, 30% N_2 -70% H_2 (c) SUS310, 50% N_2 -50% H_2
 (d) SCS19, 30% N_2 -70% H_2 (e) SCS19, 50% N_2 -50% H_2 (f) SUS316, 50% N_2 -50% H_2
 (g) SUS347, 50% N_2 -50% H_2 (h) SUS304, 30% N_2 -70% H_2

Fig.7 X-ray diffraction charts of 13Cr-3.5Ni steel and ion-nitrided 13Cr-3.5Ni steel. α , γ , ϵ , γ' and C represent α Fe, γ Fe, ϵ Fe₂₋₃N, γ' Fe₄N and CrN (or Cr₂N) respectively.

(a) Before nitriding (b) As nitrided (c) Polished thickness of 5 μ m off after nitriding (d) Polished thickness of 16 μ m off after nitriding (e) Polished thickness of 30 μ m off after nitriding.

浸入を妨げるであろう。したがって、オーステナイト系不銹鋼のイオン窒化はフェライト系不銹鋼に比較し困難であると考えられる。図6(e)はSUS310を6Torrの50%窒素と50%水素の混合ガス中でイオン窒化した時の断面写真である。α鉄地の鋼に見られたような針状組織は観察されず、窒化層は薄い。この場合、窒化層の厚さは一定であるが、このような高クロム鋼を窒化すると、厚さが場所により異なることがしばしばある。これは強固な不動態皮膜が生じるため、スパッタリングにより皮膜が破壊される時間が場所により違いを生じたためと考えられる。黒色に腐食される窒化層の硬さは非常に高く、実験した鋼中最高であった。これは鋼中に含まれるクロム量が多いので、微細なクロムの窒化物が多量に析出したためであろう。試料表面に析出する窒化物をX線回折により調べると、窒化時間の短い時はクロムの窒化物の回折ピークのみが検出され、窒化時間が少し長くなるとクロムの窒化物の他に鉄の窒化物が検出された。窒化層内の地の鉄に注目するとγ鉄の回折線のみしか検出されなかったため、γ鉄中に微細なクロムの窒化物が析出した形で窒化層の厚さが増して行くものと考えられる。

3-2-3 窒化時にαおよびγ混合相を持つ不銹鋼

SCS19は図4よりわかるように平衡状態では550°Cでαとγの混合相であり、かつαとγ粒よりなる鑄造組織

が残存している。図6(d)はガス圧6Torrの30%窒素と70%水素の混合ガス中で550°C、5hイオン窒化した時の試料断面の写真で、この種の鋼を窒化した時生じる窒化組織の一つである。鋼中深く窒化されている部分と浅い部分が明確に区別できるが、これらはそれぞれ窒化時にα鉄およびγ鉄であった部分に対応する。窒化の難易は、一概に両相中の窒素の拡散速度の違いにのみ起因すると考えるべきではなく、両相の表面に生じる不動態皮膜の強弱および組成の差にも依存しているであろう。図6(e)はガス圧6Torrの50%窒素と50%水素の混合ガス中で550°C、5h窒化した時の組織写真で、写真中腐食された部分の濃さの違いから窒化時においてαおよびγ鉄であった部分を識別することができる。この場合、α鉄であった部分の窒化の進捗がγ鉄であった部分より少し先行しているが、(d)に示した時のような大きな差がない。一般には、窒化速度の差が(d)ほど大きく現れないのが普通である。

SUS316は溶体化処理によりγ鉄単相として使用する鋼である。しかし、窒化温度では、試料の化学組成がγおよびα相の境界付近にあり、これら2相に分解していると考えられる。ただし、SCS19のような鑄造材ではないので、試料作製時に行なった圧延と熱処理で鑄造組織は破壊されている。したがって、550°Cの窒化温度に加熱した場合、生じるα鉄は均一にγ鉄中に分布していると考えてよい。図6(f)はSUS316を6Torrの50%窒素と50%水素の混合ガス中において550°Cで5hイオン窒化した時の窒化組織である。窒化層は図2(c)に示した硬さ分布曲線における硬化部分に対応しており高い硬さを有している。窒化時間の経過とともにこの窒化層の深さは深くなっていた。黒く腐食されない部分の硬さは地の硬さに近かった。この鋼は高温からの急冷により焼が入らないので、γ鉄の鋼を窒化した時の組織に類似した窒化組織を持っている。ただし、窒化層の深さはα相を持つ不銹鋼より浅いが、γ相を持つ不銹鋼より著しく深かった。後者の鋼より窒化層が深い理由としては、α相がγ相中に存在すること、0.5hの窒化で約20μmの窒化層が得られたことから不動態皮膜が破壊されやすいと考えられることおよび窒素を窒化物として吸収するクロムと窒素を固溶しないニッケルの量が少ないことがあげられる。α相の不銹鋼に比較し窒化層が浅い理由はこの逆である。

SUS347およびSUS304を窒素と水素の混合ガス中でイオン窒化した場合、窒化組織はSUS316と非常によく似ていた。窒化深さおよび硬化深さは図2、図3および図6に示したように窒化時においてα鉄単相である鋼とγ鉄単相である鋼の中間にある。また、SUS316と比較すると含有クロム量が多いため、窒化層の深さは薄く、短時間の窒化処理ではしばしば黒く腐食される窒化層が観察されない場合があった。

以上の鋼をX線回折した結果、試料表面は薄い鉄およびクロムの窒化物層で覆われているが、硬化層の大部分はクロムの窒化物と地の鉄よりなっていることがわかった。硬化層の下側は地の鉄の相となっていた。

4. 結 言

窒素と水素の混合ガス中で各種不銹鋼のイオン窒化を試みた。その結果、比較的短時間に非常に硬い窒化層を得ることができた。窒化層の深さは窒化温度における地の相に注目すると、地が α 鉄単相、 α と γ 鉄の混合相、 γ 鉄単相よりなる鋼の順で窒化深さは浅くなった。 α および γ 鉄が大きく偏析している場合は両相の間の窒化深さに差異が認められた。また、クロムおよびニッケル含有量に注目すると、これらの元素の含有量が高くなると窒化深さは浅くなった。さらに、高クロム鋼では窒化初期の硬化が遅れて始まった。

不銹鋼が硬化する主原因は、X線回折の結果クロムの窒化物が検出されることより、クロム窒化物の析出にあると考えられる。窒化後、硝酸アルコールで腐食すると窒化層が黒く腐食されるが、これはクロムの窒化物の析出による地鉄のクロム固溶量の低下および析出ひずみによるところが大きいであろう。本来 γ 鉄地の不銹鋼であったものが、クロム窒化物の生成にともない地のクロム固溶量が低減し、 α 鉄を生じている場合が多々あった。

(1979-5-29 受理)

文 献

- 1) W. D. Westwood ; Glow Discharge Sputtering, Progress in Surface Science, **7**, 71 (1977)
- 2) F. Hombeck ; Das Ionitrierverfahren, Ber-und Hüttenmännische Monatshefte, **116**, 484 (1971)
- 3) 山中久彦 ; イオン窒化法, p. 51 (1976, 日刊工業新聞社)
- 4) 浦尾亮一 ; 鉄鋼のイオン窒化硬化層について, 本誌, **29**, 477 (1978)
- 5) 千早正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎 ; 鉄鋼のイオン窒化に関する研究, 日本金属学会誌, **39**, 156 (1975)
- 6) 須藤一, 田村今男, 西沢泰二 ; 金属組織学, p. 66 (1976, 丸善)
- 7) P. Grieveson, E.T. Turkdogan ; Kinetics of Reaction of Gaseous Nitrogen with Iron Part I : Kinetics of Nitrogen Solution in Gamma Iron, Trans AIME, **230**, 407 (1964) ; Part II : Kinetics of Nitrogen Solution in Alpha and Delta Iron, Trans AIME, **230**, 1604 (1964)
- 8) 日本金属学会編 ; 金属便覧, p. 1356 (1961, 丸善)
- 9) M. Hansen ; Constitution of Binary Alloys, p. 525, 677, 984 (1958, McGraw-Hill)
- 10) 古沢浩一, 市川理衛, 矢島悦次郎 ; 機械金属材料, p. 26 (1971, 丸善)

新 刊 案 内

金属表面技術協会・環境特別委員会編

「電気めっき工場におけるリサイクル化ハンドブック」

<体 裁> オフセット印刷, B判, 145 ページ (図・表・写真入り)

<発 行> 昭和54年7月

<価 格> 金属表面技術協会会員2,000円送料300円
一 般 3,000円 送料300円

<内容> ≪I 技術篇≫ 1. まえがき 2. リサイクル実施の必要性 3. めっき工程の見直し 4. 関連機器・装置とその方法 5. めっき工程への導入実施例
≪II 資料篇≫ 関連機器・装置・材料メーカーの社名および製品紹介 (詳細は Vol. 30, No. 7 会告A-4 参照)

<購入申込方法> Vol. 30, No. 7 会告A-5の購入申込書に記入のうえ、代金を添えて下記へお申込み下さい。

金属表面技術協会「リサイクル化ハンドブック」係

〒101 東京都千代田区神田岩本町2番地

共同ビル (☎03 (252) 3286)

〔郵便振替 東京 3—123987〕