

窒化物形成元素添加 19Cr ステンレス鋼の プラズマ窒化による表面硬化特性

中田一博*・国見宣明**・朴 和淳***・松田福久*

Surface Hardening of 19%Cr Stainless Steels Containing Nitride Former
by Plasma Nitriding

Kazuhiro NAKATA, Nobuaki KUNIMI, Hwa-Soon PARK and Fukuhisa MATSUDA

【概 要】

ステンレス鋼の表面改質として、プラズマ窒化の適用が検討されつつある。本研究では、フェライト系の 19Cr ステンレス鋼とそれに窒化物形成元素である Ti, Zr, V, Nb, W, Al および Si を約 3 または 6 wt. % と単独的に添加した試作合金を用いてプラズマ窒化を行い、その窒化特性について検討を行った。その結果によれば、いずれの合金でも窒化層では微細な窒化物の析出によって 900HV 以上の非常に高い硬度を示し、また耐摩耗性も改善された。これらの性質の向上には、Al, Ti および Si の添加が特に効果的であった。

(1995 年 3 月 10 日)

1. 緒 言

種々の構造用金属材料に対する耐摩耗性や疲労強度を上昇させるための表面硬化法はコーティング法と表面拡散浸透法に大別されるが、一般に、耐剥離性や処理コストの面から拡散浸透法が工業的に広く普及している⁽¹⁾。特に、グロー放電を利用したプラズマ/イオン窒化法 (plasma/ion nitriding process, 本文ではプラズマ窒化法と記す) は、従来のガス窒化法や塩浴法に比べ省エネルギー、無公害等の優れた特徴があり、現在、広く利用されている⁽¹⁾⁽²⁾。プラズマ窒化法は、従来多くの研究がなされ、またその一部が実用化されている鉄鋼材料だけでなく、現在、Ti, Mo 合金等の非鉄系金属材料への適用も注目されてきている⁽³⁾⁽⁴⁾。

また、プラズマ窒化法によれば、 N_2+H_2 の混合ガスを用いることによってイオンの衝突による被処理物の表面の清浄化と酸化を防止する作用等によって強固な表面保護皮膜で覆われたステンレス鋼に対しても特別な前処理なしに窒化を行うことができる⁽²⁾。したがって、ステ

ンレス鋼の耐凝着摩耗性を向上させるための適当な表面硬化法としてプラズマ窒化の適用が検討されている⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾。例えば、SUS304 鋼に対しては、プラズマ窒化表面層に CrN, Cr₂N 等の Cr 窒化物と ϵ -Fe₂₋₃N, γ -Fe₄N が形成され、硬度を上昇させている⁽¹¹⁾。しかし、他のステンレス鋼に対する研究は比較的少なく、特に、窒化特性に及ぼす添加元素の影響についての報告はほとんど見当たらない。

そこで、本研究では、フェライト系である 19Cr ステンレス鋼とそれに代表的な窒化物形成元素である Ti, Zr, V, Nb, W, Al および Si を約 3 または 6 wt. % と単独的に添加した合金を試作した。そして、この試作材に対して種々の条件でプラズマ窒化処理を行い、窒化層の組織、硬度、厚さおよび耐摩耗性に及ぼす添加元素の影響およびその硬化機構について検討を行った。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

本研究では、19Cr ステンレス鋼とこれに代表的な窒化物形成元素である Ti, Zr, V, Nb, W, Al および Si を約 3 または 6 wt. % と単独的に添加した試作合金 (これらの材料は以下それぞれ 19Cr(BM), 3Ti, 3Zr, 3V, 3Nb, 3W, 6Al および 6Si 材と記す) を用いた。これらの試作合金の化学成分を表 1 に示す。これらの試作材はいずれも高周波真空溶解で 10 kg の鋳物にしたのち、熱間鍛造により 10 mm 厚の板材とし、さらに 1123 K

* 大阪大学溶接工学研究所, 工博 (Welding Research Institute of Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki Osaka 567)

** 大阪大学大学院 (Graduate Student of Osaka University)

*** 釜山工業大学材料工学科, 工博 (Dept. of Materials Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan, Korea)

表 1 試作 19Cr 系ステンレス鋼の化学成分

| Alloy | Chemical composition (wt%) | | | | | | | | | | | |
|----------|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Al | Ti | Zr | V | Nb | W |
| 19Cr(BM) | 0.012 | 0.30 | 0.35 | 0.005 | 0.003 | 19.08 | — | — | — | — | — | — |
| 19Cr-3Ti | 0.009 | 0.33 | 0.37 | 0.005 | 0.003 | 19.01 | 0.086 | 3.68 | — | — | — | — |
| 19Cr-3Zr | 0.009 | 0.32 | 0.20 | 0.006 | 0.003 | 19.25 | 0.109 | — | 3.19 | — | — | — |
| 19Cr-3V | 0.015 | 0.35 | 0.71 | 0.006 | 0.003 | 19.49 | 0.130 | — | — | 2.82 | — | — |
| 19Cr-3Nb | 0.009 | 0.22 | 0.33 | 0.006 | 0.004 | 19.55 | 0.007 | — | — | — | 2.76 | — |
| 19Cr-3W | 0.003 | 0.29 | 0.10 | 0.004 | 0.003 | 19.05 | 0.004 | — | — | — | — | 2.81 |
| 19Cr-6Al | 0.008 | 0.38 | 0.18 | 0.006 | 0.003 | 19.31 | 5.45 | — | — | — | — | — |
| 19Cr-6Si | 0.023 | 5.86 | 0.37 | 0.005 | 0.003 | 19.25 | 0.050 | — | — | — | — | — |

で 0.9 ks の溶体化熱処理を施したのち、板厚 3 mm に切削加工した。窒化用試験片は 20 (t) × 10 (w) × 3 mm (t) の大きさとし、窒化処理に先立ち、試験片の表面をエメリー紙 #1200 まで研磨し、アセトン中で超音波洗浄を行った。

上記の窒化未処理材は合金元素を添加することによって、19Cr (BM), 3V, 3W, 6Al および 6Si では Fe に Cr や添加元素が完全に固溶した α 相のみが形成され、また 3Ti, 3Zr および 3Nb では α 相中に Fe_2Ti , Fe_2Zr および Fe_2Nb が認められた。

2.2 実験方法

(1) プラズマ窒化方法

プラズマ窒化処理は、真空室となっている窒化処理炉の炉壁を陽極とし、これと陰極上に置いた試験片との間に直流電圧 300~430 V を印加し、陰極全体にグロー放電をさせることによって行った。この際、試験片の表面温度は 2 色放射温度計で測定した。反応ガスは、高純度 (公称純度: 99.9999%) の窒素と水素ガスを用い、あらかじめ混合タンク内で $\text{N}_2:\text{H}_2=1:1$ の体積比で混合したのち、0.65 Pa 以下まで排気した炉内に導入した。窒化処理時のガス圧力は 800 Pa であり、これはガスの導入量を調節して一定の圧力に保った。窒化処理条件としては窒化温度を 773, 823 および 873 K とし、それぞれの温度で処理時間を 3.6, 10.8 および 21.6 ks と変化させた。

(2) 窒化層の組織、硬度および摩耗試験法

プラズマ窒化処理後の各試験片は、主としてヌーブ硬度計を用いて試験片断面の硬度を 0.1N の荷重で測定した。また断面の硬度分布の測定にあたってはマイクロピッカース硬度計により荷重 0.05N で測定した。窒化層の組織観察は、試験片の断面を王水-グリセリン溶液 (30 ml HCl + 15 ml HNO_3 + 45 ml グリセリン) で腐食し、光学顕微鏡および SEM を用いて行った。腐食による変

色層の厚さは後述するように硬化域と一致したため、これを窒化層の厚さとした。また、窒化層およびその近傍での合金元素と窒素の分布状態を EPMA を用いて分析した。窒化層表面の形成相の同定には X 線ディフラクトメータ法を用い、管電圧 40 kV, 管電流 20 mA で湾曲単結晶モノクロメータで単色化された $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。

摩耗試験には、一定速度で回転する円盤ロータに試験片を一定圧力で押し付け、一定距離摩擦する方式である大越式迅速摩耗試験機を用いた。ここで耐摩耗性は摩耗体積を最終荷重と摩耗距離で除した比摩耗量 W_s ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$) で評価した。試験条件は、高速摩擦条件下での凝着摩耗特性を評価するために、回転円盤として軸受鋼 SUJ2 (約 650HV) を用い、最終荷重 9.8N, 摩擦距離 100 m, 摩擦速度は 4.36 m/s とし、大気中での乾燥摩擦とした。

3. 実験結果および考察

3.1 窒化層の組織

いずれの合金においても、プラズマ窒化によって窒化層は腐食層として明瞭に観察された。その一例として、823 K で 21.6 ks 間窒化処理した各合金の断面組織写真を写真 1 に示す。3Ti, 3Zr および 3Nb では母材中に存在していた金属間化合物が窒化層中にもそのまま認められた。また、3Ti および 3V では一部で窒化層内に割れが認められた。これは試料を切断する際に生じたものであり、硬化により窒化層が脆くなっていることを示している。しかし、いずれの合金でも母材と窒化層界面での割れは認められなかった。

窒化層の形成組織を明らかにするために 823 K, 10.8 ks 窒化処理材について、窒化層の表面より X 線回折による同定を行った。また、窒化層断面での EPMA 分析を行い、窒化層内における合金元素および窒素の分布状

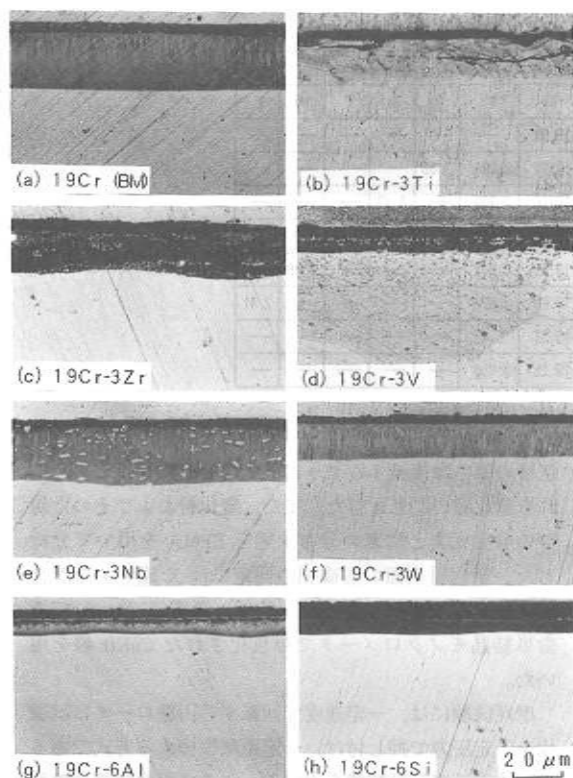


写真1 19Cr系ステンレス鋼の窒化層断面のマイクロ組織 (823 K, 10.8 ks 処理)

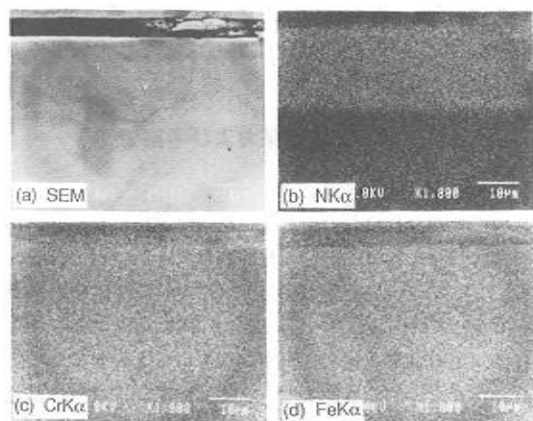


写真2 19Cr (BM) の窒化層断面の EPMA 分析結果 (823 K, 10.8 ks 処理)

態を調べた。写真2および図1に19Cr (BM) の窒化層断面の EPMA 分析および表面からの X 線回折結果をそれぞれ示す。窒素は腐食層に相当する部分にのみ均一に富化していた。また、窒化層内外の部分での Fe や Cr

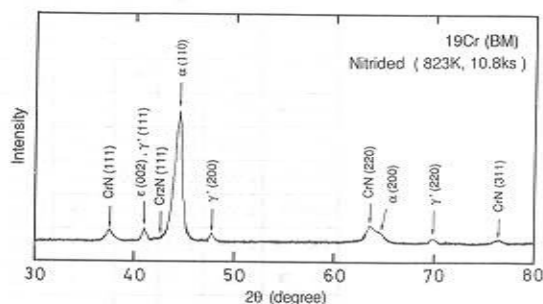


図1 19Cr (BM) の窒化層表面の X 線回折結果 (823 K, 10.8 ks 処理)

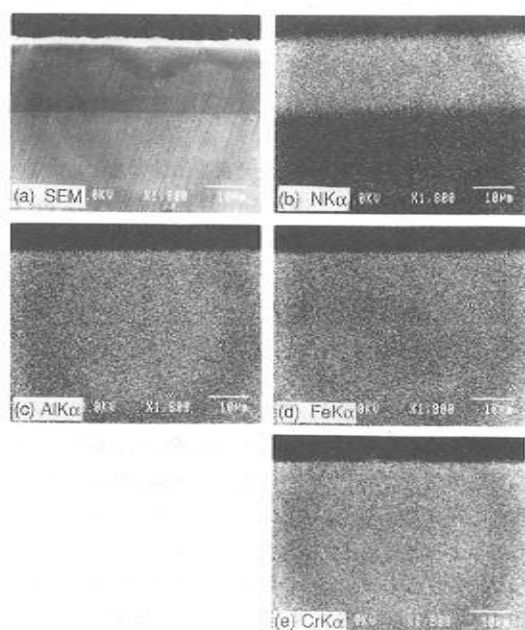


写真3 19Cr-6Al の窒化層断面の EPMA 分析結果 (823 K, 10.8 ks 処理)

の分布にはほとんど変化がみられなかった。X 線回折結果によれば、窒化物として CrN 、 Cr_2N 、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ および $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ が認められ、これらは窒化層のマトリックスを形成する α 相中に析出していると考えられた。また、この α 相のピークは母材よりもブロードとなっているが、これはこれら窒化物析出に伴うものと考えられる⁽¹²⁾。

また、合金添加材に対する X 線回折結果によれば、いずれの合金でも $\alpha\text{-Fe}$ とともに窒化物として、 CrN 、 Cr_2N 、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ および $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ が認められた。また添加元素による窒化物としては、3Ti、3V、3Nb および

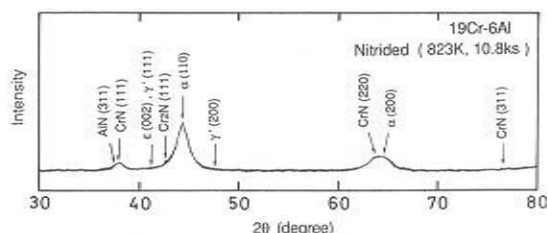


図2 19Cr-6Alの窒化層表面のX線回折結果(823K, 10.8ks処理)

6AlにおいてそれぞれTiN, VN, NbNおよびAlNが同定された。その一例として、写真3および図2に6Al材の窒化層断面のEPMA分析および表面からのX線回折結果をそれぞれ示す。上記の19Cr(BM)とはほぼ同様の結果が得られたが、窒化物としては新たにAlNが同定され、また α 相のピークは19Cr(BM)よりもブロードとなっていた。しかし、回折線のピークが非常にブロードであったため、3Zr, 3Wおよび6Siではそれらの窒化物を同定することは困難であった。この理由としては、3Zrの場合はその大部分が Fe_2Zr として存在していたためと考えられた。また、Siは Si_3N_4 のピークが α 相と重なり不明であったが、後述するように、Si添加によって硬度の増加が大きかったことにより窒化物は析出していたと考えられる。

3.2 窒化層の厚さ、硬度および耐摩耗性

(1) 窒化層の厚さ

図3に823Kで処理した各合金の窒化層の厚さと窒化時間の平方根との関係を示す。両者は直線関係で表され、窒化層の成長は放物線則に従い、拡散支配であることを示している。ただし、特異な傾向として、3Wおよび3Vでは窒化温度823および873Kにおいて直線の傾き(放物線速度定数, K)が他の合金より大きくなる傾向にあった。これは表面酸化皮膜の除去のされ方が関係していると考えられるが、その理由は明確ではない。しかし、 W は窒化層を厚くするという意味では効果的であった。

図4に窒化温度の逆数と図3から求めた K 値による $\ln K$ との関係を示す。両者は直線関係にはならず823Kで折れ曲がった形となった。つまり、窒化層成長の活性化エネルギーは温度域によって異なることを示唆している。これは窒化温度が773Kと低い場合には放電電圧が低く、このため表面酸化皮膜のスパッタ除去の効率が悪くなったためと考えられる。また、市販のSUS430の窒素の拡散の活性化エネルギーは76kJ/molと報告されているが¹⁰⁾、本研究で求めた19Cr(BM)の窒化層成長の活性化エネルギーは773~823Kと823~873Kの温

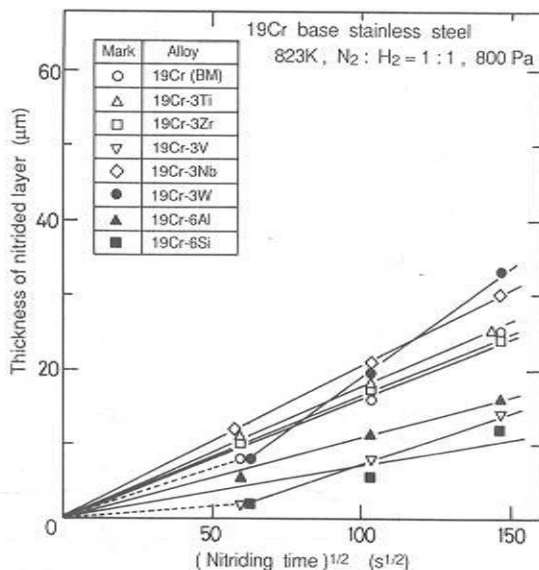


図3 窒化層厚さと窒化時間の平方根との関係(823K処理)

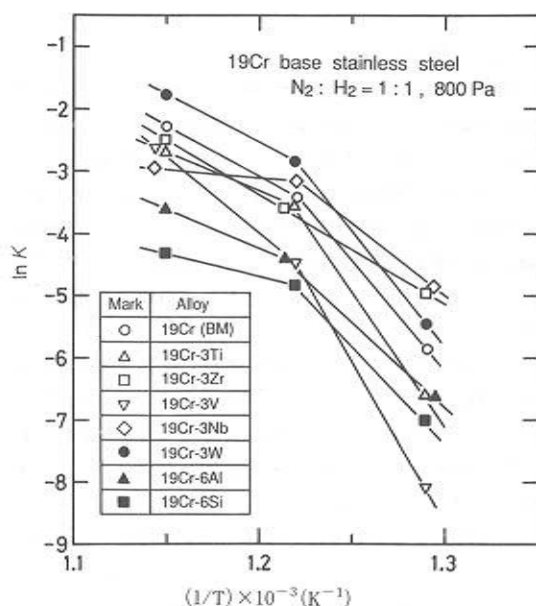


図4 窒化温度の逆数と $\ln K$ との関係(ただし、 K : 窒化速度定数)

度範囲でそれぞれ273および130kJ/molと上記の76kJ/molに比して大きな値を示した。これは単純な窒素の拡散支配だけでなく、上述した酸化皮膜に関与した表面反応等が関与していることを示唆しているものと考えられる。

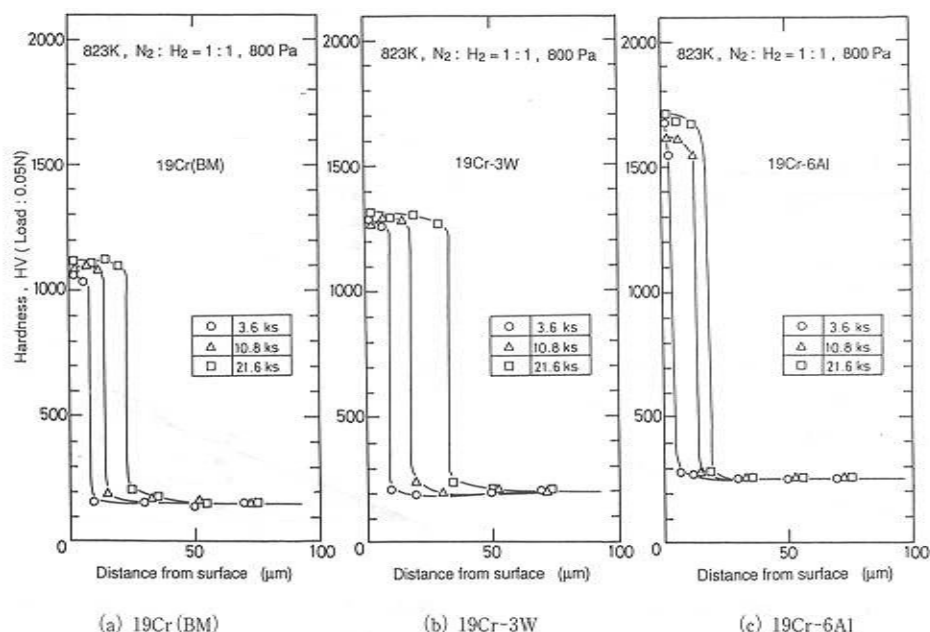


図5 823 K 窒化材の窒化層断面における硬さ分布

(2) 窒化層の硬度

図5に窒化層断面の硬度分布の一例として、823 Kで3.6、10.8および21.6 ks 窒化処理した19Cr (BM)、6Alおよび3Wの結果を示す。いずれの合金においても、窒化層と硬化域はほぼ一致しており、窒化層と母材の境界で急激な硬度の変化が認められた。また、窒化時間による硬度の変化はほとんどなく、ほぼ一定の値を示した。これは他の合金においても同様の傾向が認められた。

図6は各温度で10.8 ks 窒化処理した各合金の窒化温度と窒化層断面の硬度（窒化層表面から5 μmの部分で測定）との関係を示す。母相の硬度は150~350HKの範囲内にあり、窒化物形成元素を添加した合金はいずれも未添加材の19Cr (BM) より高い硬度を示した。また、窒化温度による影響はほとんど受けず、ほぼ一定の値を示していた。これに対して窒化層はいずれの条件においても900HK以上の高い硬度を示しており、ごく一部の窒化温度773 Kでの3V材の結果を除けば、窒化物形成元素を添加した合金はいずれも19Cr (BM) よりも硬度が高く、特に6Al、3Tiおよび6Siはより高い硬度を示していた。このように窒化層が硬化するのは、窒化層マトリックス中に析出した微細な窒化物が格子不均一歪を与えるためであるといわれており⁽¹²⁾、Ni合金のプラズマ窒化においても同様の現象が確認されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。また、そのほとんどが窒化温度の上昇に伴っ

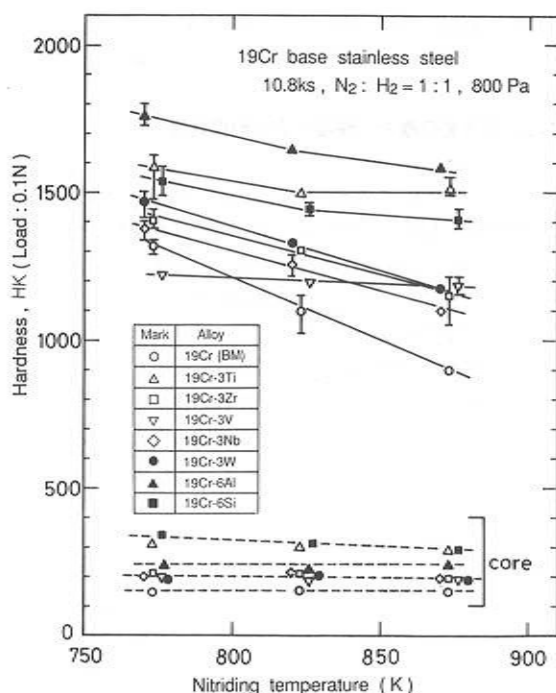


図6 窒化層断面硬さに及ぼす窒化温度の影響

て硬度が低下していく傾向にあった。この原因については、後述するように窒化物の粗大化による格子歪の減少によるものと考えられる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

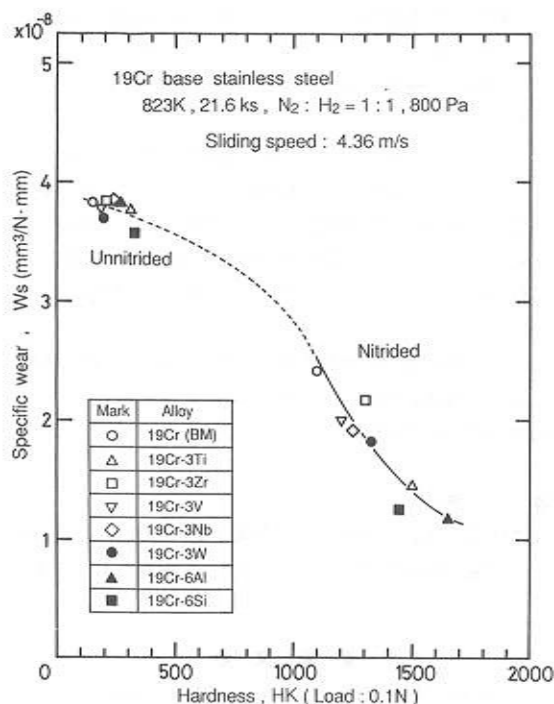


図7 19Cr系ステンレス鋼の窒化材(823K, 21.6ks)の比摩耗量に及ぼす窒化層硬さの影響(未処理材のデータも含む)

(3) 耐摩耗性

図7に823Kで21.6ks処理した窒化材に対して、凝着摩耗領域での比摩耗量と窒化層硬度との関係を示す。また、図中には未処理材の結果も併記した。全体的に窒化処理材は未処理材と比較して、耐摩耗性は顕著に向上しており、特に、硬度の高い6Al, 3Tiおよび6Siの耐摩耗性が良好であった。

3.3 窒化層の硬化機構

窒化処理を行った19Cr系ステンレス鋼はいずれも窒化層が形成されており、かつ、窒化物の析出に伴う窒化層マトリックスの不均一歪が硬化に強く関係していることが示唆された。一般に、X線回折では結晶格子中に不均一歪が存在する場合、その結晶格子の回折線はブロードになることが知られている⁽¹²⁾。このため、窒化層硬度と窒化層マトリックスの回折線のブロードの程度の間には密接な関係があると考えられる。そこで、各合金について窒化層マトリックス、 α 相(110)回折線の半値幅、 $\Delta 2\theta$ と断面硬度との関係を検討した。その関係を図8に示す。両者の間には、破線の範囲内でバラッキはみられるもののよい相関性が認められた。このことは、窒化層の硬化は主として窒化層マトリックス中での

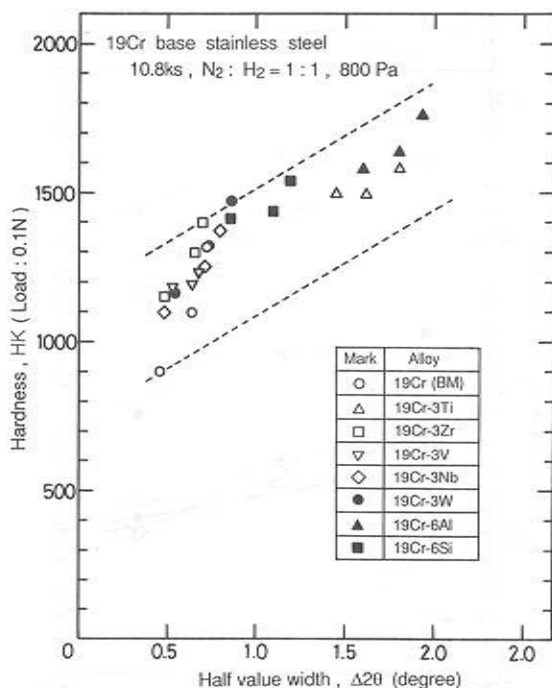


図8 19Cr系ステンレス鋼の窒化層断面硬さと窒化層マトリックス α 相(110)回折線の半値幅 $\Delta 2\theta$ との関係

微細な窒化物の析出による窒化層マトリックス α 相の格子の不均一歪によることを意味しているものと考えられる。これと同様な関係はNi合金においても得られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。図9に窒化温度と窒化層マトリックス α 相(110)の $\Delta 2\theta$ との関係を示す。3V材を除いたすべての合金で窒化温度の上昇とともに $\Delta 2\theta$ の値は減少する傾向にある。これは、窒化温度が高い場合には析出する窒化物の粗大化、マトリックスとの不整合性の減少によって不均一歪が減少したためと考えられ、また、このため高温側では硬度が低下したと考えられる。

4. 結 言

19Crステンレス鋼とそれに窒化物形成元素であるTi, Zr, V, Nb, W, AlおよびSiを単独に約3もしくは6wt.%添加した試作合金に対してプラズマ窒化を行い、その窒化特性を検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 窒化層では、いずれの合金でも α -Feとともに窒化物として CrN , Cr_2N , ϵ - $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ および γ - Fe_4N が認められた。また添加元素の窒化物としてはTiN, VN, NbNおよびAlNが同定された。また、窒化層中のみ

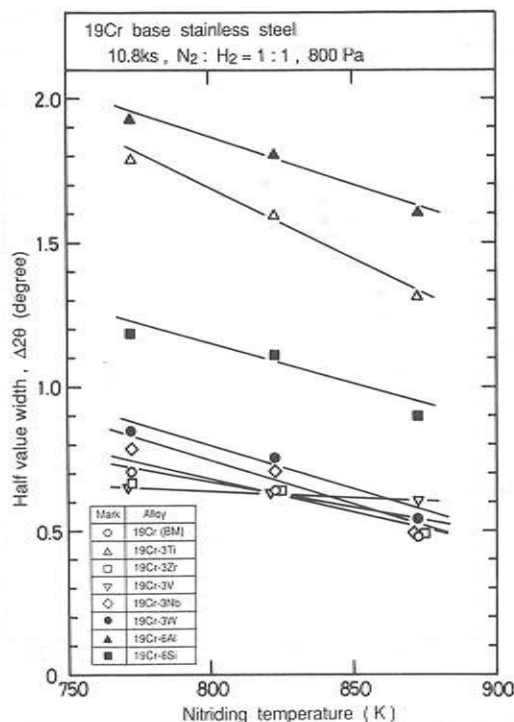


図9 19Cr系ステンレス鋼の窒化層マトリックス α 相(110)回折線の半値幅 $\Delta 2\theta$ と窒化温度との関係

窒素が富化しており、その分布は一様であった。これらのことより、窒化層はFe、Crおよび添加元素の窒化物が窒素を固溶した α -Feマトリックス中に微細に析出した窒化物析出層として形成されているものと考えられた。

(2) 窒化層の成長は放物線則に従い、拡散支配であった。窒化層の厚さは、19Cr未添加材と比較すると6%Alおよび6%Si添加材は薄くなった。しかし、他の合金は19Cr未添加材と同程度であった。

(3) 窒化層の硬度はいずれの合金でも未処理材(150~350HV)に比して著しく上昇し、900HV以上を示した。特に6%Al、3%Tiおよび6%Si添加材では硬

化の程度が顕著であった。また、窒化層の硬度は窒化温度の上昇に伴ってしだいに減少していく傾向にあった。これに対し、硬度に対する窒化時間の影響はほとんどみられなかった。

(4) 試験片表面のX線回折結果によれば、窒化層マトリックスの回折線の半値幅の増加とともに窒化層の硬度はほぼ直線的に増加し、両者の間にはよい相関性が認められた。これより窒化層の硬化機構は微細な窒化物の析出によって形成された格子歪によるものと考えられた。

(5) 窒化層の耐磨耗性はいずれの合金でも未処理材に比して顕著に改善され、特に高い硬度を示したAl、TiおよびSi添加材がより効果的であった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり住友金属工業(株)木谷滋氏に多大なご協力をいただいた。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 中田一博: 溶接学会誌, 63, 4, p. 273 (1994).
- (2) 中山久彦: イオン窒化法, 日刊工業新聞社 (1976).
- (3) Grill, A., Raveh, A. and Avni, R.: Surface and Coatings Tech., 43, 44, p. 745 (1990).
- (4) 中田一博, 松田福久: 溶接学会誌, 57, 4, p. 224 (1988).
- (5) 広瀬泰弘, 長田幸雄, 市川雅司: 熱処理, 14, p. 15 (1974).
- (6) 広瀬泰弘, 松沢 正, 飯河 保: 金属材料, 13, p. 85 (1973).
- (7) 阿部吉彦: 金属材料, 15, p. 38 (1975).
- (8) 浦尾亮一: 金属表面技術, 29, p. 38 (1978).
- (9) Keller, K.: Plastverarbeiter, p. 4 (1972).
- (10) 今井八郎, 福元一郎, 友松一郎: 熱処理, 25, 4, p. 185 (1985).
- (11) 市井一男, 藤村侯夫, 高瀬孝夫: 熱処理, 25, 4, p. 191 (1985).
- (12) Mittemeijer, E. J.: J. of Metals, No. 9, p. 16 (1985).
- (13) 松田福久, 中田一博, 眞喜志隆, 木谷 滋, 西尾安弘: 溶接学会論文集, 9, 2, p. 304 (1991).
- (14) 松田福久, 中田一博, 眞喜志隆: 溶接学会論文集, 9, 2, p. 311 (1991).