小特集/新しい表面硬化処理—拡散処理の低温化技術を中心に

オーステナイト系ステンレス鋼の低温窒化

市井一男*, 西本明生*, 中尾和祺*, 赤松勝也*

*関西大学 工学部 (〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

Low Temperature Nitriding of Austenitic Stainless Steel

Kazuo ICHII*, Akio NISHIMOTO*, Kazuyoshi NAKAO* and Katsuya AKAMATSU*

*Faculty of Engineering, Kansai University (3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680)

Key Words: Surface Modification, Nitriding, Austenitic Stainless Steel

1. はじめに

ステンレス鋼は、通常その表面に非常に薄い不働態皮膜と呼ばれる非晶質の皮膜を形成して安定化し、そのままのいわゆる裸の表面状態で使用される場合が一般的である。ごく一部の特殊用途を除き、表面処理は行われない。しかしながら、近年、ステンレス鋼の用途が拡大するにつれ、全く新しい分野や新しい環境下での使用が注目されるようになってきた。たとえば、各種ステンレス鋼の中で比較的軟らかいものの、もっとも耐食性に優れているオーステナイト系ステンレス鋼を、耐食性と耐摩耗性を必要とする部材に使用する場合、問題が生じることが予想される。この対策として、従来からステンレス鋼の表面に硬化処理を施す方法が検討されてきた。

ステンレス鋼を含め鉄鋼材料の高温における表面改質法としては、古くからの技術として浸炭および窒化などがある。これらは鉄鋼材料自身の靱性を残しながら、表面部にのみ炭素あるいは窒素などを拡散あるいは反応させて、硬化させる処理法であって、耐摩耗性および疲れ特性などの向上を図ることを目的としたものである。なかでも窒化法は処理温度が比較的低温であるため熱処理による変形が少なく、また微細な窒化物の生成により他の熱処理よりも高い表面硬さが得られるため現在まで多くの研究がなされており、その技術レベルもかなりの域に達している。実用に至っている窒化法にはシアン化合物を用い 833~853 K の塩浴中で行う塩浴窒化法、773~1273 K の NH_3 ガス雰囲気中で処理するガス窒化法、窒素ガスを封入した低圧容器内において被処理材料を陰極として直流グロー放電を発生させながら 773~843 K 程度の温度範囲で処理するプラズマ窒化法などがある。塩浴法では処理時間は短い、シアン塩類を使用するので処理液の管理、排水および排ガスの処理に問題が残る。ガス窒化法は重要な工業のプロセスであるが処理時間が 72~360 ks と長いことが短所である。これに対して、プラズマ窒化法は無公害で汚水などの排出もなく、活性な窒素雰囲気中で処理を行うため被処理物表面の窒素ポテンシャルが高く窒化速度も速い。またグロー放電により被処理物を直接加熱できるので外部ヒーターを必要とせず、処理温度も比較的低温、歪み量が少ない。

このような利点のために、オーステナイト系ステンレス鋼を耐食性と耐摩耗性の両特性を必要とする部材に使用する場合、表面の不働態皮膜を除去する前処理が不要という長所も有しているプラズマ窒化法が有効とされてきた。しかし、汎用されているような 773~843 K でのプラズマ窒化法では、表面層が硬化されるものの、窒素が基地中のクロムと結合してクロム窒化物となり、基地のクロム濃度が低下するため、耐食性が低下することが欠点とされていた。これに対して、低温でプラズマ窒化処理を行うことにより、最表面部に S 相と称される耐食性に優れた硬い改質層が形成されることが約 15 年前に発見された。

その発見の経緯は、次の通りである。すなわち、1980 年頃からステンレス鋼の耐食性を低下させることなく硬さを上昇させる方法が世界中の研究者によって模索し始められていた。そのような状態の中、日本、イギリス、フランス、イタリアの研究者がほとんど同時期に、ステンレス鋼をプラズマ窒化処理した時に硬くて耐食性のある生成物ができることに気づいた。そして 1985~1987 年に、この現象に関する研究論文が相次いで発表された。これらの論文の中では新しい改質相について (1) M_4N 型 S 相、(2) $\gamma'(\text{Fe, Cr, Ni})_4\text{N}$ 相、(3) $(\text{Fe, Cr, Ni, Mo})_2\text{N}_{1-x}$ 型 ϵ' 相、(4) Y_N 相、(5) M 相のように表現されていた。この時点ではイギリスの論文が英語で書かれていたため、世界的にもっとも早い発表であると考えられていたが、その結果は筆者のうちの市井らが得た結果と耐食性の点であまりにも異なっていた。すなわち、筆者らが発見した S 相の耐食性は酸化性酸に対して母材より高いという結論を得ていたのに対し、イギリスの論文では母材とほぼ同等であるとされていた。当時耐食性の評価はどちらも電気化学的測定による孔食電位を測定することにより行われていたが、その電位の値そのものにも大きな差があった。しかし、その後、イギリスでの再実験の結果、筆者達らの提唱した S 相と同じような耐食性に優れた相が生成したとの報告が国際会議でなされた。このことから S 相は市井らが発見したということになっているようである。

最近では S 相が耐食性に優れた性質を持つことからイギリス、フランス、ベルギー、オーストラリアなどにおいて研

究が進められている。さらにその後プラズマ窒化処理以外の方法、たとえば塩浴中やガス中でもS相が生成することが発見され、耐食性を目的とした機能材料として利用できる可能性が大きくなり、同時にいろいろな分野で工業化が進められるようになってきた。

本稿ではおもにオーステナイト系ステンレス鋼に関して、その耐食性を損なわずに表面硬化させる唯一の方法とも云うべき低温窒化処理技術の最近の動向について2000年11月に行った国際セミナーで発表された論文¹⁾、さらに2002年に開催されたヨーロッパステンレス会議での発表論文²⁾を中心に紹介する。

2. ステンレス鋼の表面硬化処理に関して2000年までに行われた研究の総括セミナー(SS 2000)

2.1 セミナーの概略と開催に至る背景

ステンレス鋼の熱化学的 surface treatment (Thermochemical surface treatment) は耐食性を維持しながら機械的性質を改善する目的でこの20年間大きく展開してきたことは前述の通りである。このようなステンレス鋼の表面処理に関する研究テーマをまとめるべく「2000年までの現状」をテーマにしたセミナーが2000年11月5日～8日に大阪の関西大学において、関西大学とイギリスバーミンガム大学との共催により、さらに日本熱処理技術協会、日本溶接協会、国際熱処理表面技術連盟(IFHTSE)らの後援のもとで開催された。このセミナーでは10カ国からおおよそ60人の関係者が出席して26件の研究発表の他、ポスターセッションも開催された。このような主題のもとに国際セミナーが開催されることは世界でも始めてであり、それだけ関係者一同その成果に期待を寄せていた。事実、ここ数年来世界的に話題となっている循環型社会の構築のためには耐食性に優れた、しかも高機能材料が強く要求されてきている時でもあったため、このセミナーを契機にヨーロッパにおけるステンレス鋼に関する会議においても表面処理のセッションがクローズアップされるようになってきた。

いうまでもなくステンレス鋼はさまざまな工業分野において環境や耐食性という点で重要な役割を果たしてきた。しかし、残念ながら最も耐食性に優れているオーステナイト系ステンレス鋼は鉄鋼材料の中では比較的軟らかい部類に属する。このため、機械的性質、とくに表面硬さを向上させることを目的として窒化や浸炭・窒化などのいわゆる熱化学的処理が試みられてきた。たしかに、これらの方法では表面硬さを高め耐摩耗性には寄与するものの、耐食性の劣化を招いてしまい、ステンレス鋼本来の持つ優れた耐食性の特徴を失ってしまう。このような観点から耐食性を損わずに表面の耐摩耗性を改良できるような新しい技術の開発が強く求められてきた。このような研究はとくに1980年代の後半以来15年間多くの研究者によって行われてきた。その結果、現在ではプラズマやイオンビームを応用した窒化法その他、従来からのガス窒化や塩浴室化を応用した方法に関してもいくつかの報告がなされるようになってきた。2000年のセミナーは丁度そのような中での開催であっただけにまことにタイムリーであったと評価された。

2.2 S相の構造と窒素の拡散機構

セミナーではプラズマや塩浴およびガスを媒介にした低温窒化や浸炭処理されたステンレス鋼の組織に関する報告がいくつも行われている。これらに共通していることは、低温で形成されたS相の結晶体に安定性があるか否かである。たとえばFewell (University of New England, Australia)の研究では、窒化によって形成されたS相の組織と組成を種々の方法で解析した結果、たとえば彼が採用した低圧下での高周波プラズマ窒化を施すことにより得られるオーステナイト相は、格子が膨張していることを明らかにした。解析手段としてはelastic recoil analysis (ERA), proton back scattering (PBS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) のほか汎用されているelectron probe microanalysis (EPMA) 法などを駆使しておりきわめて広い範囲から解析している。Fewell はさらにPlasma immersion ion implantation 法によっても723 K以下の温度でオーステナイト系ステンレス鋼に耐食性の優れた硬い相が形成されることを報告している。そしていずれの場合にも生成される相は窒素を含有するためかなり膨張した立方晶オーステナイト相が主な結晶構造であるとしている。またCrNや α -Feの0.1 μ m以下の薄膜が形成されていることもあり、いずれの場合も基底相との間には高密度転位を含む組織が存在しており、また双晶が存在することもあるとしている。窒化相が膨張した立方晶より形成されていることは筆者らの研究をはじめ他の研究者によっても明らかにされているので事実とみなしてよからう。

Williamson (Colorado School of Mines, USA) は窒化物がオーステナイト相中に析出することなく、しかも窒素濃度の高い相が生成する機構について報告している。実験はプラズマ窒化法で進められたものであるが、窒素と酸素の挙動から“トラッピング”メカニズムというモデルを提唱している。“トラッピング”という名称はこのモデルが窒素濃度が高い相内では局部的に窒素とクロムとが結合したり解離したりしているところから来ているようである。しかし最終的には全体として窒素の浸入型拡散機構が主となっており、その結果窒化物の析出物が存在しない相を形成するというモデルである。

2.3 S相の安定性

低温窒化や低温浸炭によって形成されるS相の性質と安定性が、この研究におけるパイオニアであるBell (University of Birmingham, UK) のグループのメンバーの一員であるLi (University of Birmingham, UK) とSun (Nanyang Technological University, Singapore) によって報告されている。Li はTEMによって詳細な研究を行った結果、S相は歪みを受けたfcc結晶構造中に窒素が過飽和に固溶した相であると結論づけている。この研究では高温で時効したり、TEM中で加熱しながら観察した場合、S相はより安定なfcc構造であるオーステナイト相とfcc構造のCrN相に熱力学的に徐々に分解するとしている。またSunは主にX線回折によって解析した結果、低温で生成した窒化相や浸炭相にはいずれも析出物は存在せず、長軸方向に歪みを受けた準安定なfcc構造であるとしている。しかもこの歪みの量はC

に比べて N の方が大きく、このような歪みは圧縮残留応力発生の原因となり工業的にも有効な現象であるとしている。同様の結論は先述の Fewell の報告の中にも見られる。

以上の報告は 18-8 ステンレス鋼のように典型的なオーステナイト系ステンレス鋼に低温処理した時に生成する相に関する研究結果であったが、Yasumaru (Fukui National College of Technology, Japan) は AISI 304 鋼を用いて低温プラズマ窒化処理した場合には、fct 相が生成すると報告している。Yasumaru はこの fct 相を Y_N 相と名付けており、これは fcc 型の γ' - Fe_4N であるとしている。ただ、この Y_N 相は Fe-Cr-Ni 系ステンレス鋼にのみ生成するようで、Fe-Ni 系や Fe-Mn 系、Fe-Cr 系には生成しないとのことである。

2. 4 S 相を生成させる処理方法と条件

以上、オーステナイト系ステンレス鋼を低温で窒化あるいは浸炭した時に生成する相の特性について述べてきたが、研究に用いられてきた主な処理方法を列挙すると、プラズマ窒化、プラズマ浸炭、イオンビームの応用、イオン注入、ジャイロトロンマイクロウェーブ、ガス窒化、ガス浸炭、機械的前処理(ショットピーニングなど)、塩浴、レーザーの応用、マグネトロンスパッタリングおよび高温拡散浸透法ときわめて多種に及んでいる。しかし、これらのいろいろな処理方法には関係なくいずれの方法においても硬くて耐食性のある相がオーステナイト系ステンレス鋼の表面に形成されていることに興味がある。しかし、この相はマルテンサイト系ステンレス鋼や Ni 基合金には形成されないことが、Kim (University of Ulsan, Korea) や Makishi (University of Ryukyus, Japan) から報告されていることにも注目すべきである。

これらの研究結果を Bell はきわめて詳細に調査し総括しているが、結論として S 相内に Cr の化合物が析出しないような温度-時間のしきい値が存在しており、とくに温度はこのしきい値以下でなければならないことを強調している。そして、この条件は窒化の場合には比較的厳しい範囲にあり、浸炭においてはやや広い温度範囲まで広げられる可能性があるとしている。浸炭におけるこの広い処理温度条件は、厚い膜を形成させたり延性を具備した膜を作ることができるなど工業的に多くの利点を持つことに関連している。たとえば、Lebrun (Nitruvid Ltd, France) はプラズマ浸炭で、また Aoki (Air Water Inc, Japan) はガス浸炭で優れた成果を発見し、これを製品作りにまで発展させている。とくに Aoki は 773 K 以下の浸炭処理で、HV 800 を有する優れた耐食性を持つ 40 μ m までの皮膜を形成させ自動車産業をはじめ食品産業、装飾品などへの応用に成功している。

S 相を形成させる条件としてはその他、Ichii (Kansai University, Japan) が何種類かのオーステナイト系ステンレス鋼を選び、いわゆる含有されている元素の種類と S 相の生成条件の関係について報告している。同様に Gemma (Tokai University, Japan) も Fe-18Cr-9Ni 合金に前処理としてめっきをすることにより 703 K 以上でも窒化が促進することを報告している。この現象の理由は、窒化処理をする際めっき相の中にクロム窒化物が形成されるためであるとしている。前処理として低温窒化しようとする処理面にショットピーニングを加え、多くの格子欠陥を導入させた時の影響を

Yamauchi (Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Japan) が報告している。窒素の拡散を加速化させることが目的である。

2. 5 高温処理による改質

これまでオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を損なうことなく表面硬化させる処理方法は低温処理が唯一の方法であるように述べてきたが、実はこれらの温度よりもかなり高温で処理する方法が 2 件報告されている。一つは Berns (Ruhr-University Bochum, Germany) の研究で、窒素雰囲気下で 1373~1423 K に加熱し、窒素を固溶させる研究である。この温度範囲では、ステンレス鋼中に窒素が 1% まで、しかも 3 mm の深さまで固溶することが明らかにされている。そして、これを焼入れ、焼戻しすることにより、基底相は韌性を有しながら、表面層のみが硬化されるばかりでなく、耐食性にも優れた相を形成するため、化学工業や食品工業に用いられるポンプやバルブ、さらに一般の機械部品や工具にも広く用いることができるとしている。もう 1 件の報告は Takai (Kansai University, Japan) の研究で、Ti, Ta, Zr, Mo などの窒化物粉末をステンレス鋼の表面に塗ったあと YAG レーザーを用いて照射し、100 μ m もの厚みの皮膜をつける処理法についてである。

2. 6 その他の特性向上を目的とした応用

2. 6. 1 磁気特性の向上

ステンレス鋼に窒化させることにより、耐摩耗性、耐食性の他、磁性を向上させようとする研究がある。これは Williamson (Colorado School of Mines, USA) の報告で、種々のオーステナイト系ステンレス鋼を低エネルギー、高電流密度のイオンビームで処理することにより、高濃度窒化相を形成させ、機械的性質の他、磁気特性への影響について調査している。高濃度窒化相には 20 at% 以下の窒素が含まれており、そこには μ m オーダーの強磁性ドメインが形成されており、これが磁気特性に影響を及ぼすという結論である。

2. 6. 2 腐食の形態の調査

窒化層の耐食性、とくに孔食の形態に関する研究結果がある。Lei (Dalian University of Technology, China) はプラズマ窒化処理を行った試料についてその不動態膜の形態を種々の方法で調べ、1% NaCl 中では孔食は認められず、また 0.5 N H_2SO_4 中では未処理材と同等の腐食形態を示すことを明らかにしている。筆者らも耐食性については陽極分極特性を測定して評価することになっているが、腐食量とその特性の測定ばかりでなく腐食試験後の組織観察も行わねば事象の究明にはならないとつねに思っている。

2. 6. 3 疲労および摩耗特性の向上

低温窒化処理で疲労特性を改良するという報告がある。Sun は 316 L 鋼を 673 K で処理した場合、疲労特性を 25% 改善できると報告している。とくにフレッチング疲労強度を 200~300% 改良したと述べている。316 L 鋼については Dearnley (University of Leeds, UK) もマグネトロンスパッタリング法により表面に種々の窒素量を含む S 相を生成させ、それぞれの硬さ測定や耐食性の測定のほか摩耗特性を調べている。Dearnley はこのテーマばかりで 10 年近い研究を行っているが、水溶液に対しては優れた耐食性を示すものの、

金属と接触させた時相手材を電氣的に腐食させ、摩耗を加速させるという問題点についても報告している。

2. 6. 4 新しい応用と装置

Lebrun は低温プラズマ窒化および浸炭処理を原子力発電所に応用しようとする報告をしている。いうまでもなく原子力産業は大変厳しい材料機能を要求される部署であるが、汎用のステンレス鋼では性能が不十分なためにこの処理材を使用してみようとする試みである。原子力産業で満足できる成果を上げれば他の工業分野でも高い評価を受けられると思われるので大変興味がある。

最後に新しい装置の紹介として Georges(Plasma Metal S.A., Luxembourg) から従来のプラズマ窒化装置を改良したプラズマ・アクティブ・スクリーン装置の話題が出ている。外壁を陽極にすることは従来の装置と同じであるが、内部に金属メッシュの陰極を設置し、その内側に処理品を設置する方法である。報告では均一な処理ができる点などいろいろ優れた特徴を有している装置のようで、今後のプラズマ窒化処理装置の基本になるのではなかろうか。

3. おわりに

産業の高度化にともない、材料には物理的、化学的に厳しい要求が求められてきた。これとともに地球の環境問題に関連して、あらゆる機械装置を高機能化、高寿命化させる必要が生じてきた。このような環境下においてステンレス鋼は汎

用されている鉄鋼に比較すると価格が高く、その使用は確かに限定されている傾向があった。しかし、現在ではその最大とも云うべき障壁である価格に関する問題は先述の事情からある程度容認されるような雰囲気が出てきた。そこで問題として浮かび上ってきたのが、ステンレス鋼の機械的性質とくに耐摩耗性の向上であると筆者達は認識している。筆者達とくに市井はこの認識のもとに研究を重ねるとともに、ステンレス鋼の表面処理に関するすべての文献を調査しようと努力している。そのような筆者達の努力が認められ、当時の文部省の科学研究費および関西大学の支援を受けることができた。同時にステンレス鋼の本来持っている耐食性を損わずに表面硬化処理をするという永年の夢が世界的にも評価を受け、今から2年前にそれらの成果をまとめることができた。本稿はその成果の一端を紹介したものである。さらに詳細な資料は文献を参考にさせていただきたい。

(2003-2-23 受理)

文 献

- 1) T. Bell and K. Akamatsu ; Stainless Steel 2000 (International Current Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steels), The Institute of Materials, Maney Publishing, (2001)
- 2) Proceedings of 4th European Stainless Steel Science and Market Congress (Volume 1, 2), Paris France, June 10-13, (2002)