

# プラズマ窒化したSUS304における S相の生成に及ぼすピーニングの効果

## *Effect of Peening on Formation of S-Phase in Plasma Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel*

山内 尚彦\*      上田 順弘\*      岡本 明\*  
Naohiko Yamauchi    Nobuhiro Ueda    Akira Okamoto

出水 敬\*\*  
Kei Demizu

(2001年7月16日 受理)

It is known that S-phase formed on the surface of austenitic stainless steel in plasma nitriding at 673K has excellent wear and corrosion resistance, and also that the nitriding reaction is enhanced in gas nitriding at 843K by the mechanical pretreatment such as shot peening.

In this paper, the effect of peening as pretreatment on the formation of S-phase and nitriding reaction was investigated in plasma nitriding of SUS304 at 673K. SUS304 was pre-treated by peening using two types of mediums (SiO<sub>2</sub> and SiC) and plasma nitrided in 80%N<sub>2</sub>-20%H<sub>2</sub> gas mixture at 673 K for 28.8ks under a pressure of  $6.67 \times 10^2$  Pa. Structure of the plasma nitrided layer was investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and glow discharge spectrometry (GDS). Corrosion wear resistance in 3%NaCl solution was also examined.

The results were summarized as follows. It was found that the nitriding reaction was enhanced by peening. S-phase was formed on the surface of SUS304 by peening with SiC, but not with SiO<sub>2</sub>. The corrosion wear resistance of SUS304 in 3%NaCl solution was improved by peening with SiC. It is important to select which medium is suitable.

キーワード：S相，ステンレス鋼，プラズマ窒化，ピーニング，耐食性，摩耗

### 1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐食性を有しているため、構造部品として広範囲に使用されている。しかし、しゅう動部分で焼付きや摩耗を生じやすいため、工業分野での使用において問題となる場合がみられる。そのために、ステンレス鋼の表面を硬化

させる多くの試みが行われてきた。窒化処理は、一般に、オーステナイト系ステンレス鋼の表面硬さを著しく増加させ、耐摩耗性を改善するが、逆に耐食性を低下させることが知られている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼を673K程度の低温でプラズマ窒化すると、優れた耐摩耗性と耐食性を兼ね備えたS相が生成することも報告されている<sup>1) 2)</sup>。また、843Kでガス窒化した場合、ピーニング（高硬度の粒子を加工面に衝突させ、被加工品の疲れ強さを向上させる方法）のような機械的前加工によって、オーステナイト系ス

\* 評価技術部 金属分析グループ

\*\* 評価技術部 材料評価グループ

ステンレス鋼の窒化反応は促進される<sup>3)</sup>。したがって、低温プラズマ窒化の場合にも、機械的前加工によって窒化反応が促進される可能性があり、それがS相の生成に影響を及ぼすことが予想される。

S相の耐食性<sup>1) 2) 4) 7)</sup> や、大気中での耐摩耗性<sup>6) 8)</sup> については既にいくつかの報告がある。しかし、腐食環境下での摩擦・摩耗特性の報告は見当たらない。そこで、本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304にSiO<sub>2</sub>およびSiCを用いたピーニングを行った後に673Kでプラズマ窒化を施し、得られた層をX線回折などで分析を行うとともに、3%食塩水中での摩擦・摩耗特性について検討した。

## 2. 実験方法

### (1) 試料と機械的前加工

表1に示すような組成のSUS304に、温度1303K、時間2.7ksの固溶化熱処理を施したものをを用いた。形状は25mm×50mm、厚さ5mmの板状で、温度は、試料の側面に開けた直径1mmの穴に熱電対を挿入して測定した。

表1 SUS304鋼の化学組成

Table1 Chemical composition of SUS304. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.06	0.40	0.94	0.037	0.003	8.3	18.8	0.21	0.31

表2 ピーニング媒体の性状

Table2 Characteristics of medium used in peening.

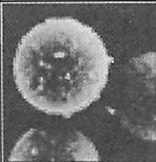
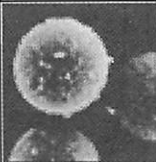

ピーニング媒体	SiO <sub>2</sub>	SiC
SEM像 100μm 		
比重	2.6	3.2
HV (Load 0.245N)	約600	約3000
粒径(μm)	約70	約70

表3 ピーニングの条件

Table3 Conditions of peening.

圧力(MPa)	0.49
時間(s)	10
試料-ノズル間距離(mm)	100
ショット角度(°)	90

試料は、エメリー紙により#1000まで研磨し、その後、ピーニングを行った。

ピーニングに使用した媒体の性状を、表2に示す。ピーニングは、媒体を空気圧によって噴射する方式の装置を使って、表3の条件で、試料の両面に対して行った。本研究では、媒体による影響を調べるため、圧力や時間などの条件は一定とし、媒体のみを変えて前加工を行った。

### (2) プラズマ窒化

プラズマ窒化は、既報<sup>9)</sup>の直流電源を備えた装置を使用し、80%窒素と20%水素の混合ガスを用い、ガス圧力6.67×10<sup>2</sup>Pa、温度673K、時間28.8ksの条件で行った。窒化後、試料は室温に達するまで真空中で冷却した。

### (3) 表面分析

X線回折(XRD: CuKα, モノクロメータ使用)を用いて、表面層に形成された化合物の状態を同定した。また、窒化層の元素分析に用いたグロー放電発光分析(GDS)には、理学電機社製System3860を使用し、アノード径4mm、Ar流量200cc/min、周波数13.56MHz、定電力40Wで深さ方向分析を行った。

### (4) 腐食環境下での摩擦・摩耗試験

3%食塩水中でボール・オン・フラット型の往復しゅう動摩擦試験機を用いて、腐食摩耗試験を行った。

本装置の特徴は、一定荷重下でボールが試料に対して往復しゅう動運動を繰り返すことであり、ボールは腐食環境下でも化学的に安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>球(直径4.8mm, 1800HV)を選んだ。なお、試験は荷重3.92N、摩擦速度20mm/s、往復摩擦ストローク5mm、摩擦時間14.4ks、室温の条件で行った。

## 3. 結果と考察

### (1) 表面形態と表面の粗さ

エメリー研磨のみ、エメリー研磨後SiO<sub>2</sub>、SiCでピーニングを施した各試料の窒化前、およびプラズマ窒化後の試料表面のSEM像を図1に、また、それぞれについての表面粗さの測定結果を表4に示す。

窒化前の表面粗さRaは、エメリー研磨のみの試料が、Ra0.03μmと最も小さな値を示し、ピーニングした試料ではともに表面粗さが大きくなり、図1の写真とよく対応している。

一方、窒化後の表面粗さは、いずれの場合も粗くなるが、もともと粗いSiO<sub>2</sub>ピーニングでは極めてわずかな増大である。いずれにしても、オーステナイト系ステンレス鋼を低温でプラズマ窒化すると階段状の起

伏が生ずると報告されていることとも一致している<sup>10)</sup>.

ピーニングを施した試料の表面粗さは、媒体の種類によって、エメリー研磨のみ<SiCピーニング<SiO<sub>2</sub>ピーニングの順になる。ピーニングは一定圧で行われているので、表面粗さは媒体の比重と硬度に依存していると思われる。

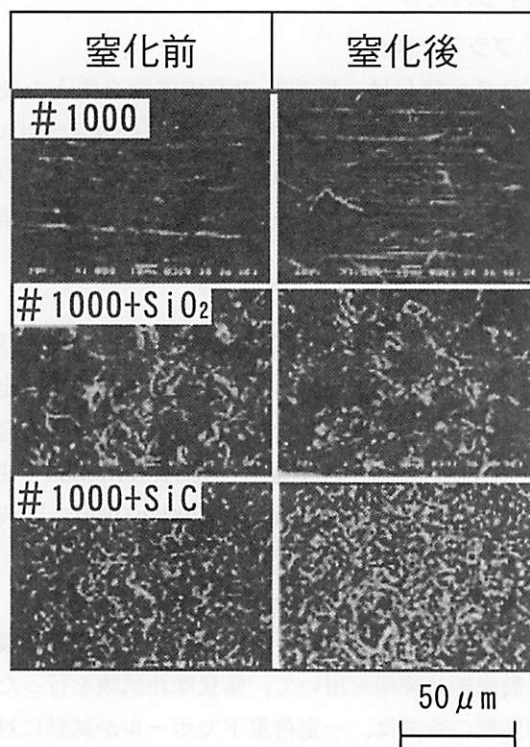


図1 窒化前および窒化後における試料の表面形態  
Fig.1 Surface morphologies of pretreated and nitrided specimens

表4 表面粗さの比較  
Table4 Values of surface roughness  
(Ra, μm)

ピーニング媒体	窒化前	窒化後
なし (研磨のみ)	0.03	0.10
SiO <sub>2</sub>	1.01	1.03
SiC	0.55	0.69

(2) 硬さ分布

図2に、窒化前試料断面の表面からのヌープ硬さ分布を示す。硬さ分布はピーニングの媒体によって変化し、SiO<sub>2</sub>によるピーニングの試料は400HK以上の硬さで、硬化した領域も深くなっている。

図3に、窒化後試料の表面からの硬度分布を示す。ピーニングした後、窒化した試料の表面硬化層の硬さ

は、約950HKであり、エメリー研磨のみの窒化試料における硬さ(約900HK)よりわずかに高い。これは、後述するように、CrNが生成されていることによると考えられる。

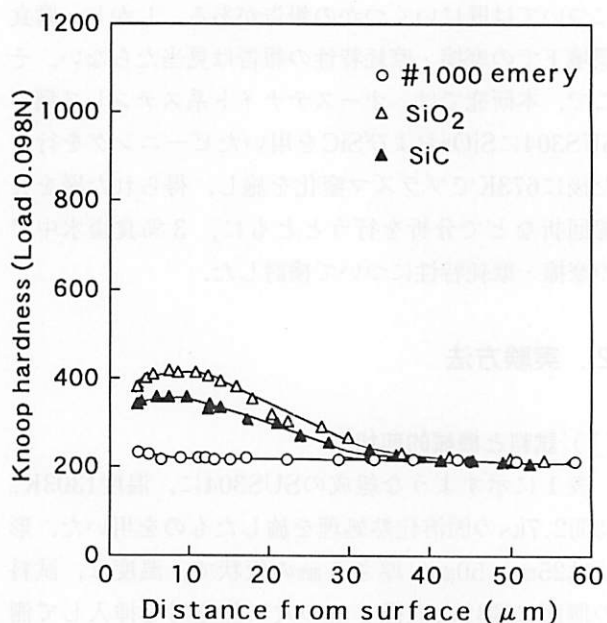


図2 窒化前試料の表面からのヌープ硬さ分布  
Fig.2 Knoop hardness distribution from surface of pretreated specimens

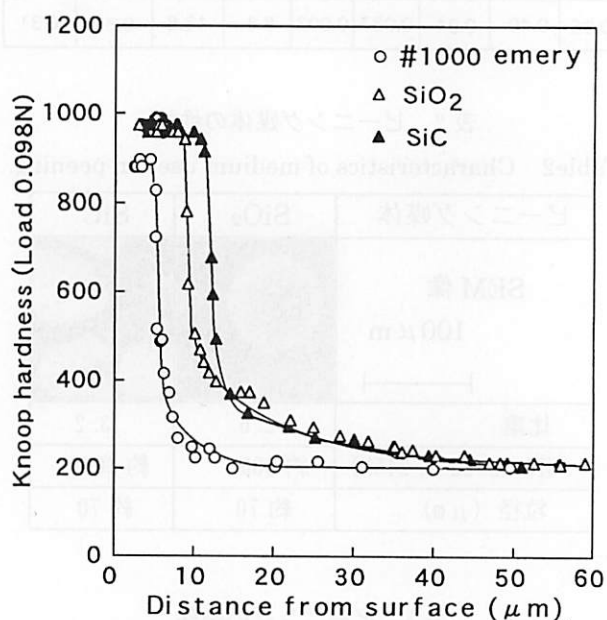


図3 窒化後試料の表面からのヌープ硬さ分布  
Fig.3 Knoop hardness distribution from surface of nitrided specimens

また硬さは、表面からほぼ一定で、ある深さで急激に低くなり、その後緩やかに低下し母材の硬さに至る。この深さは、エメリー研磨のみ<SiO<sub>2</sub>ピーニング<SiCピーニングの順となり、窒化反応がピーニングによって促進されることがわかる。なお、窒化反応の促進と、表面粗さRaの値との間には相関は認められない。

(3) 断面観察

図4に、窒化後試料の断面組織を示す。組織を検出するための腐食液には、王水を用いた。

研磨のみの試料とSiCでピーニングした試料では、表面に白層が形成しており、王水に対して優れた耐食性を示している。しかし、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料では、窒化層は黒くエッチングされ、王水に対して耐食性が低下している。また、すべての試料で、窒化層と母材の間に1μm程度の白層がみられた。

断面観察により確認された窒化層の厚さは、図3に示した硬化層の厚さとよく一致していた。

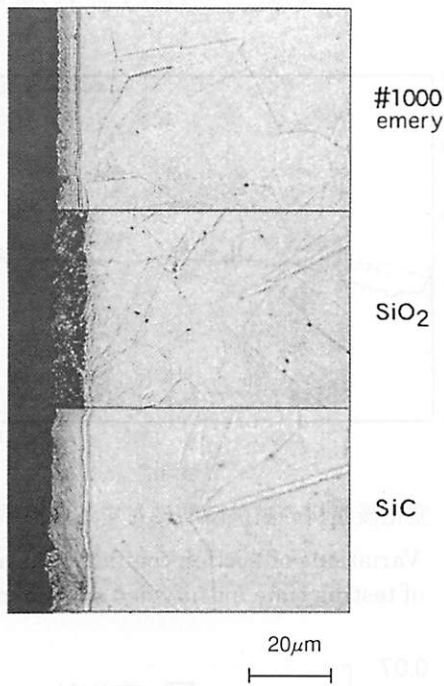


図4 窒化後試料の断面組織

Fig.4 Microstructures of cross sectional area of nitrided specimens

(4) X線回折

図5に、窒化前試料のX線回折図形を示す。オーステナイト(γ-Fe)のピークが母材から検出されているが、ピーニングした試料だけでなく研磨した試料からも、マルテンサイト(α'-Fe)のピークが検出されている。なお、固溶化熱処理直後の試料からマルテンサイトのピークは検出されない。したがって、エ

メリー紙により研磨した試料に認められるα'-Feは加工誘起マルテンサイトの生成によることを示している。本実験におけるエメリー研磨においてもα'-Feが生成されることが認められたことは、従来、報告されている結果とも一致する<sup>3)</sup>。ピーニングした試料のα'-Feのピークは、加工誘起マルテンサイトによるものである。α'/γピーク強度比をとると、研磨のみ<SiC<SiO<sub>2</sub>となり、図2における硬さ分布の結果ともよく対応している。

SiCでピーニングした試料では、SiCのピークが検出されており、試料の表面にSiCが埋め込まれていることを示唆している。なお、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料では、媒体が非晶質のため、SiO<sub>2</sub>のピークは検出されなかった。

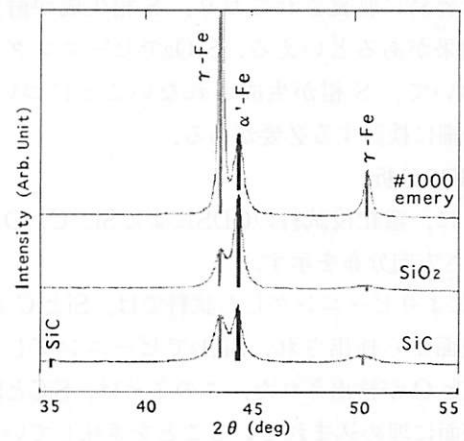


図5 窒化前試料のX線回折図形

Fig.5 XRD patterns of pre-treated specimens

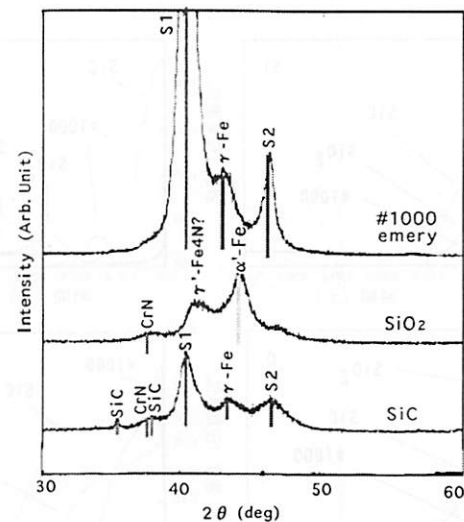


図6 窒化後試料のX線回折図形

Fig.6 XRD patterns of nitrided specimens

図6に、窒化後試料のX線回折図形を示す。エメリー研磨のみの試料において、S相(図6中のS1, S2)と $\gamma$ -Feのピークが検出されている。 $\gamma$ -Feは母材に由来するので、この窒化層はS相単独からなると考えられる。一方、ピーニングした試料では、CrNが検出されている。673K程度の低温でCrNができる理由は明らかではないが、窒化前に加工誘起マルテンサイトが存在していることに関係していると考えられる。

SiCでピーニングした試料ではS相の生成が確認されたが、SiO<sub>2</sub>による試料ではS相のピークは検出されなかった。SiCによる試料では、窒化した後もSiCのピークが検出され、表面に埋め込まれているSiCが窒化後も表面に存在していることが確認された。なお、SiO<sub>2</sub>の試料において、窒化層は図4に示したように王水に容易に腐食されており、S相生成が耐食性向上に効果があるといえる。SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料において、S相が生成されないことについては、今後詳細に検討する必要がある。

(5) GDS分析

図7に、窒化後試料のGDSによるSi, C, OおよびNの深さ方向分布を示す。

SiCによりピーニングした試料では、SiとCとOが試料表面から検出され、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料ではSiとOが検出された。このことは、SiCとSiO<sub>2</sub>は試料表面に埋め込まれていることを意味している。

また、Nの深さ方向の分布は硬さ分布に良く一致していた。ただし、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料では、Nの強度は他に比べ低い値を示している。

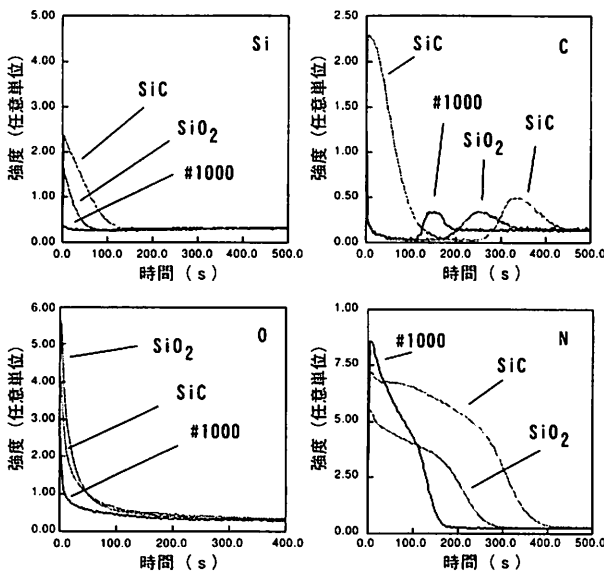


図7 窒化後試料のGDS深さ方向分析

Fig.7 GDS depth profiles of nitrided specimens

なお、図4の断面組織観察でみられた、窒化層と母材の間の白層は、Cの分布から炭素濃度の高い領域と対応している。これは、表面のC濃度が母材のそれよりも低い値を示していることから、窒化の進行につれて表面のCが排斥されて濃縮されたものと考えられる。

(6) 腐食摩耗試験

窒化した試料の試験時間に対する摩擦係数の変化を図8に示す。各試料の摩擦係数の変化はほぼ同じで、摩擦係数の値は約0.5を示した。この摩擦係数の値は、窒化していない試料でもほぼ同じ値であった。したがって、本研究の条件では、ピーニングと窒化処理は摩擦係数にほとんど影響を与えないことがわかる。

図9に、3%食塩水中での摩耗量測定結果を示す。なお、摩耗量は摩耗痕断面形状から算出した。

窒化前の場合、#1000エメリー研磨のみの場合に比較して、SiCあるいはSiO<sub>2</sub>でピーニングした場合、摩耗量は少なくなることが認められる。なお、その量はピーニングの媒体にかかわらず同等の値を示す。

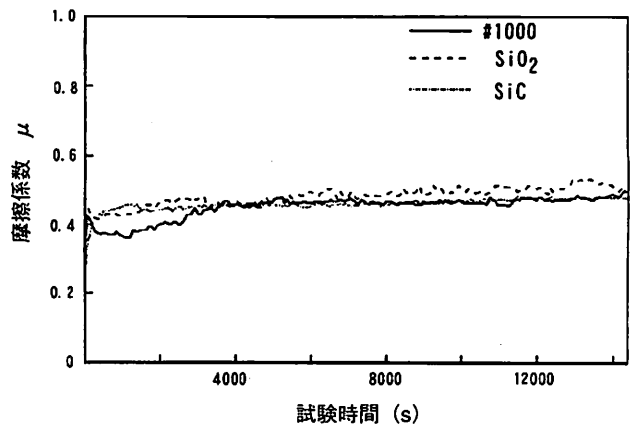


図8 窒化後試料の試験時間に対する摩擦係数の変化

Fig.8 Variations of friction coefficient as a function of testing time for nitrided specimens

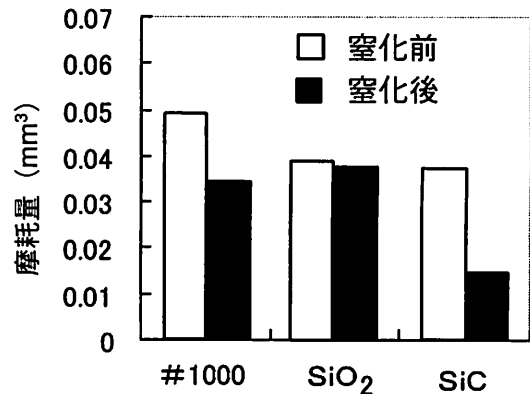


図9 窒化前および窒化後試料の摩耗量の比較

Fig.9 Comparison of corrosion wear loss of pretreated and nitrided specimens

窒化前の場合での耐腐食摩耗性向上に対するピーニングの効果は、図5からいずれの場合も $\gamma$ -Feと $\alpha'$ -Feから構成されていることを考慮すれば、図2のピーニングによる表面近傍の硬さ上昇に起因するものであると考えられる。また、図2の表面近傍の硬さ上昇でSiO<sub>2</sub>がSiCに比べて大きいのに摩耗量が同程度である。これは、SiCピーニングでは図5に示したように母材中に高硬度のSiC粒子が認められることから、粒子が埋め込まれたことが原因であると推定される。

一方、窒化後の摩耗結果は、#1000エメリー研磨のみ、およびSiCピーニングにおいて摩耗量の減少が著しく、本実験条件下では耐腐食摩耗性に関して窒化の効果が顕著であるのに対し、SiO<sub>2</sub>ピーニングにおいては、摩耗量は窒化前とほぼ同等の値を示しており、耐腐食摩耗性に関する限り窒化の効果はないことになる。

図3から、#1000エメリー研磨のみ、SiO<sub>2</sub>およびSiCピーニングのいずれの試料とも、表面近傍の硬さは著しく上昇する。また、図9で#1000エメリー研磨のみあるいはSiCピーニングにおいて摩耗量の減少がみられる。とくにSiCピーニングは、媒体が高硬度であるため、最良の結果が得られたものとする。一方、SiO<sub>2</sub>ピーニングでは、S相が生成されないことによる摩耗量の増加と、硬さ上昇による効果の相殺の結果、耐腐食摩耗性に改善がみられなかったと推測される。

#### 4. 結言

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

(1) SUS304に低温でプラズマ窒化を行うにあたり、ピーニングによる前加工を施すことにより、窒化層の厚さが増加した。また、プラズマ窒化で耐食性、耐摩耗性を有するS相を生成する場合、前加工のピーニング媒体の選択が重要であることが確認できた。

(2) 窒化した試料表面は、SiCでピーニングした試料ではS相が生成されたが、SiO<sub>2</sub>ではS相は生成されなかった。また、両試料とも、CrNが生成された。

(3) ピーニングした後、低温でプラズマ窒化した場合、従来のような耐食性の劣化は認められず、3%食塩水中での摩耗量は大きく減少した。とくに、SiCによるピーニングは、耐腐食摩耗性を著しく向上させることがわかった。

#### 謝辞

本研究を実施する上でご協力をいただきました田中熱工株式会社に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

1. K. ICHII, K. FUJIMURA and T. TAKASE, NETSU SHORI, 25, 191-195 (1985)
2. K. ICHII, K. FUJIMURA and T. TAKASE, Tech. Rep. Kansai Univ., 27, 135-143 (1986)
3. K. HAMAISHI, H. SUEYOSHI, J. KIYOFUJI and Y. NAKAMURA, J. Japan Inst. Metals, 59, 133-139 (1995)
4. K. ICHII, K. FUJIMURA, T. NAGAYAMA and T. TAKASE, NETSU SHORI, 32, 99-105 (1992)
5. M. MENTHE, K.-T. RIE, J. W. SCHULTZE and S. SIMSON, Surf. Coat. Tech., 74-75, 412-416 (1995)
6. K.-T. RIE and E. BROSZEIT, Surf. Coat. Tech., 76-77, 425-436 (1995)
7. Y. SUN, T. BELL, Z. KOLOSVARY and J. FLIS, Heat. Treat. Met., 1, 9-16 (1999)
8. Y. SUN and T. BELL, Wear 218, 34-42 (1998)
9. T. SONE and K. YAMANAKA, J. Japan Inst. Metals, 40, 908-914 (1976)
10. N. YASUMARU, Materials Transactions, JIM, 39, 1046-1052 (1998)
11. A. LEYLAND, D. B. LEWIS, P. R. STEVENSON and A. MATTHEWS, Surf. Coat. Tech., 62, 608-617 (1993)