

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の 低温プラズマ窒化と浸炭による複合処理

Surface Hybrid Modification of 304 Austenitic Stainless Steel Using Low Temperature Plasma Nitriding and Carburizing

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

辻川 正人**
Masato Tsujikawa

(2005年7月17日 受理)

Surface hardening while maintaining corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel has been investigated widely. Low-temperature nitriding, in which S phase is formed, is one alternative method. The dissolved carbon is known to be pushed in effectively by low temperature plasma nitriding. Combinations of carburizing and nitriding were performed sequentially or simultaneously at 673 K. The total processing duration of each specimen was 28.8 ks (8 h). The combined treated layer was 70% thicker than that of the nitrided-only specimen. Both specimens demonstrated good wear resistance. In addition, hardness depth profiles of these specimens show gentle slopes from the surface to the substrate. The sequentially carburized, then post-nitrided, specimen showed corrosion resistance as well as untreated 304 steel. However, the corrosion resistance of the simultaneously carburized and nitrided specimen was markedly inferior to those of untreated specimens.

キーワード：窒化、浸炭、表面改質、複合処理、オーステナイト系ステンレス鋼、耐食性

1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼の低温プラズマ窒化処理は、その表面にS相と呼ばれるクロム窒化物を析出しない表面層を形成し、その耐食性を損なうことなく、硬化できる新しい手法である¹⁻⁴⁾。しかし、低温処理であるため、窒素の拡散が制限されるので、20 μ m以上の厚さの窒化層をつくることは困難である⁵⁾。さらに、窒化処理したステンレス鋼における硬さ分布の特徴として、窒化層と母材の界面で硬さが急激に減少する。これにより表面層の機械的性質は、その界面で

急激な変化を示す。そこで、窒化層の下に、なだらかな硬さ勾配を有する層を形成させることができれば、この機械的性質の急激な変化を大幅に緩和できると考えられる。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の低温プラズマ浸炭処理は、窒化処理の場合と同様に析出物を有しない層を形成できるが、それは窒素によるS相に比べて硬さは低く、なだらかな硬さ分布を有する^{6,7)}。

また、窒化処理において、試料にもともと含まれていた固溶炭素が表面に侵入してきた窒素によって内部方向へと押しやられ、窒化層の下に濃縮される現象は、よく知られている^{4,8-11)}。さらに、低温プラズマによる浸炭と窒化の同時処理によって二重層が形成されることが、Blawertら¹²⁾によって報告されている。

* 機械金属部 金属表面処理系

** 大阪府立大学大学院 工学研究科

したがって、あらかじめ浸炭により拡散していた炭素を低温プラズマ窒化処理により、内部へと押し込むことができると考えられ、これを利用して、オーステナイト系ステンレス鋼表面により優れた機能を付与する可能性がある。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼に対する種々の条件での浸炭と窒化の組み合わせによる複合処理を行い、その耐食性と耐磨耗性を調べ、より良い複合化の条件について検討した。

2. 実験方法

(1) 試料およびプラズマ処理

試料は、化学組成を表1に示す SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼で、温度 1303K、時間 2.7ks の固溶化熱処理を施し、研削加工したものをを用いた。形状は、25mm×50mm、厚さ 5mm の板状である。

プラズマ処理は、既報¹³⁾の直流電源を備えた装置を用い、 1.33×10^{-1} Pa の真空度に排気した後、反応ガスを導入した。本研究におけるすべてのプラズマ処理は、ガス圧力 6.67×10^2 Pa、温度 673K で総処理時間が 28.8ks (8h) になるように行った。温度は、試料の側面に開けた直径 1 mm の孔に熱電対を挿入して測定した。

表2に、プラズマ処理条件の詳細を示す。例えば、記号「8N」は、673K で、80%の窒素と 20%の水素の混合ガスによる、8 時間のプラズマ処理を示す。

「8(C+N)」は、窒素、メタン、水素の混合ガスによる、673K での 8 時間の浸炭-窒化同時処理である。同様に「4C-4N」は、まず 673K で 4 時間の浸炭処理の後、673K で 4 時間の窒化処理を行った試料を示す。プラズマ処理後、各試料は室温に達するまで真空排気中の装置内で冷却した。

(2) 表面分析

表面処理層における結晶構造は X 線回折 (XRD : Cu-K α , モノクロメータ使用) により同定した。また、

表1 供試材の化学成分 (mass%)
Chemical composition of SUS304 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
0.06	0.4	0.94	0.037	0.003	8.3	18.8	0.21	0.31	Bal.

処理層における深さ方向の元素分布はグロー放電発光分光分析(GDS)により測定した。さらに、処理層表面の炭素の状態をラマン分光分析により調べた。

(3) 摩擦・摩耗試験および腐食試験

表面層の摩擦・摩耗特性は、相手材に直径 8mm のセラミック (Si₃N₄) 球を使用し、乾燥大気中で往復しゅう動試験機により評価した。試験は荷重 18N、摩擦速度 20mm/s、往復ストローク 10mm、摩擦回数 4000 回の条件で行った。摩耗量は試験後の摩擦痕断面形状を表面粗さ計により測定して求めた。また、耐食性を調べるために、室温で 10%NaCl 水溶液中への浸漬による腐食試験を行い、発錆の程度を比較した。

3. 結果および考察

(1) 表面層の組織と硬さ分布

図1に、プラズマ処理した試料の断面組織を示す。組織現出用の腐食液には王水を用いた。いずれの場合も白層が形成されており、王水に対する耐食性を有すると考えられる。浸炭のみの試料 8C では、白層が一層のみ見られるが、試料 8N では、窒化層と母材との間に後述の炭素の濃縮層に対応する 1 μ m 程度の非常に薄い白層が認められる。その白層の厚さは、8(C+N) および 4C-4N の複合処理による試料において厚くなり、明瞭な二層構造を示した。

図2に、断面組織より測定した層の厚みを示す。試料 8C の処理層の厚さは、約 8 μ m であり、試料 8N (約 6 μ m) に比べて厚い。すなわち、同じ 8h 処理においては窒化処理より浸炭処理の方が厚い層が得られる。

表2 プラズマ処理の諸条件
Conditions of plasma treatment

処理	記号	一次処理					二次処理					総処理時間 (h)		
		温度 (K)	ガス流量比率 (%)				時間 (h)	温度 (K)	ガス流量比率 (%)				時間 (h)	
			CH ₄	N ₂	H ₂	Ar			CH ₄	N ₂	H ₂	Ar		
窒化処理	8N	673	-	80	20	-	8	-	-	-	-	-	-	8
浸炭処理	8C	673	5	-	45	50	8	-	-	-	-	-	-	8
同時処理	8(C+N)	673	5	80	15	-	8	-	-	-	-	-	-	8
逐次処理	4C-4N	673	5	-	45	50	4	673	-	80	20	-	4	8

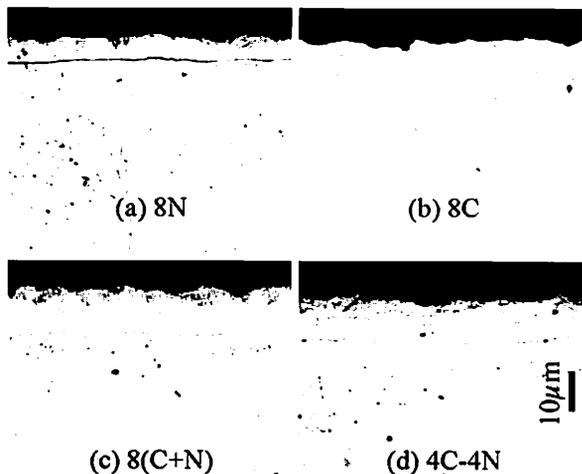


図1 プラズマ処理した試料の断面組織
Microstructures of cross-sectional area of plasma-treated specimens

さらに、浸炭および窒化の複合処理を行った場合、逐次処理、同時処理のいずれも、処理層の厚さは約10µmとなり、浸炭のみの試料(8C)よりもさらに厚くなる。以上のように、浸炭-窒化同時処理(8(C+N))あるいは浸炭と窒化の逐次処理(4C-4N)により、8h処理で得られる層の厚さは単一の窒化処理に比べて70%、浸炭処理に比較しても25%増加する。

図3は、試料の断面硬さ分布を示す。硬さは、ヌーブ硬さ計にて荷重98mNで測定した。試料8Cの層の硬さは最も硬い最表面部分でもおよそ570HKであり、窒化あるいは浸炭と窒化の複合処理をした試料(およそ915HK)よりもかなり低い硬さを示す。しかし、硬さ分布を比較すると、試料8Nの窒化層は下地との界面で急激に硬さが減少し、一方、試料8Cの浸炭層は、表面から内部にかけて徐々に硬さが減少する。

複合処理を施した試料8(C+N)と4C-4Nは、同様な硬さ分布を示す。いずれも深さ4~5µmで急激に硬さは減少し、6~7µm付近でショルダーが認められる。

(2) GDS分析

図4に、各試料のGDSによる元素の深さ方向分析の結果を示す。侵入してきた窒素によって、含まれていた炭素が内部へ追いやられる効果¹⁴⁾が、試料8Nと4C-4Nに明確に認められ、もともと含まれていた炭素(試料8N)や浸炭層の炭素(試料4C-4N)は、窒化層の下に濃縮されている。しかし、試料4C-4Nにおいては窒化層の中に炭素の小さなピークが認められ、本実験条件下では炭素の一部が依然として窒化層中に残存することが確認された。同時処理試料8(C+N)においても、窒化層の下に8Nや4C-4Nと同様に炭素濃縮層

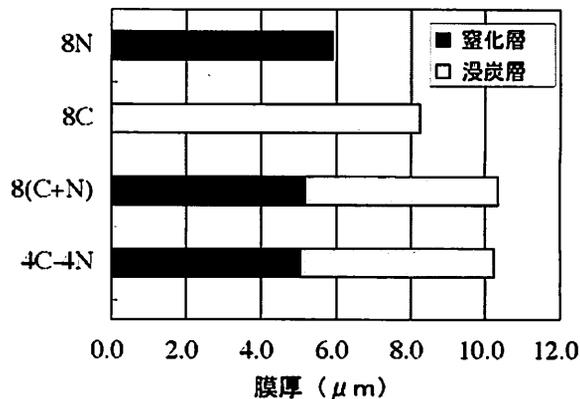


図2 処理層の厚さ
Thickness of treated layer

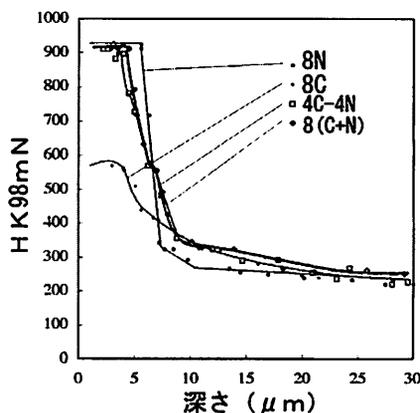


図3 ヌーブ硬さ分布
Depth profiles of Knoop hardness

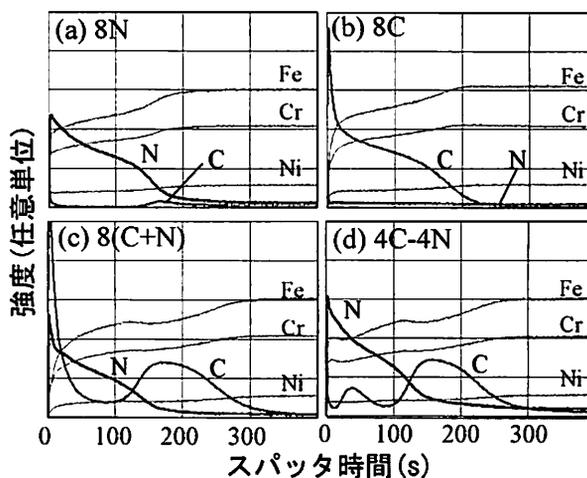


図4 GDSによる元素の深さ方向分析
GDS elemental profiles of plasma-treated specimens

が認められる。しかし、表面での炭素濃度が浸炭処理のみの試料8Cのように非常に高くなることが認められた。

(3) X線回折

図5に、プラズマ処理した試料のX線回折パターン

を示す。窒化試料 8N と浸炭試料 8C は、これまで報告^{1,15)} されているそれぞれ典型的な窒素および炭素による S 相の回折パターンを示している。試料 4C-4N の回折パターンには、窒素による S 相 (S(N)) と炭素による S 相 (S(C)) のいずれもが検出されている。しかし、試料 8(C+N) では、高角度側にブロードな主ピークが検出され、S 相の明確な同定ができなかった。また、試料 8C と 8(C+N) では、クロム炭化物と思われるピークが認められた。これは、図 4 に示したように、その表面に多量の炭素を有しており、673K の比較的低温での処理にもかかわらず、長時間のプラズマ処理の結果として過飽和炭素によるクロム炭化物が生じたと考えられる。

(4) ラマン分析

GDS 分析において、試料 8C および試料 8(C+N) で表面炭素濃度が非常に高くなることが認められたので、表面層における炭素の結合状態をラマン分光分析で調べた。その結果を図 6 に示す。試料 8C および試料 8(C+N) から得られたラマンスペクトルはグラッシーカーボン¹⁶⁾ に対応するスペクトルを示し、本実験条件下における浸炭処理および浸炭-窒化同時処理では、最表面にグラッシーカーボンの生成が確認できた。

(5) 摩擦・摩耗特性

図 7 には、各試料における摩耗量の比較を示す。各試料はいずれも未処理材に比較して良好な耐摩耗性を示すが、試料 8C は、比較的硬さが低いため摩耗量が多い。それに対して、試料 4C-4N と 8N は最も優れた耐摩耗性を示した。しかし、試料 8(C+N) の摩耗量は、その硬さが 8N と変わらないにもかかわらず、試料 8N の倍以上となった。試料 8(C+N) の窒化層は 8N 試料の窒化層に比べて多くの炭素を含んでおり、かつ、その最表面層ではグラッシーカーボンが存在している。それらが、摩耗量増大に影響したと考えられるが、原因については、今後検討する必要がある。

また、試料 8(C+N) の摩擦係数はその往復しゅう動の初期の段階で 0.4 を示し、その後摩擦係数は 0.7 となった。一方、他の試料では、しゅう動初期から 0.7 の摩擦係数を示した。試料 8(C+N) において、往復しゅう動の初期で摩擦係数が低いのは、グラッシーカーボンが寄与していると考えられる。

(6) 耐食性

表 3 に、塩水浸漬試験の結果を示す。窒化のみの試料 8N と逐次処理試料 4C-4N は、未処理の SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼と同様に、優れた耐食性を示す。これは窒素による S 相が化学的に安定していることを示している。しかしながら、浸炭のみの試料

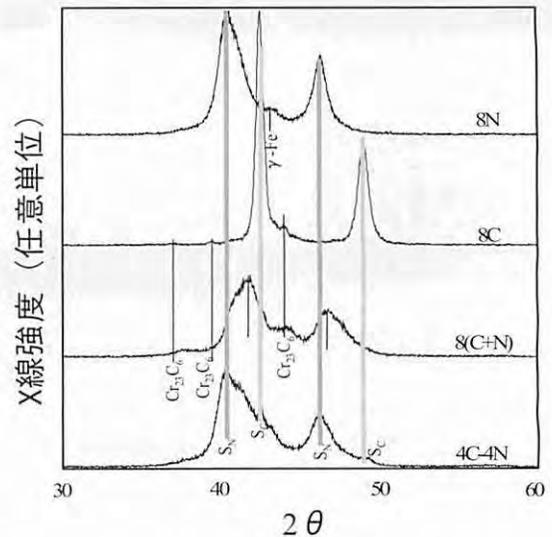


図 5 X 線回折パターンの比較
Comparison of XRD patterns of treated specimens

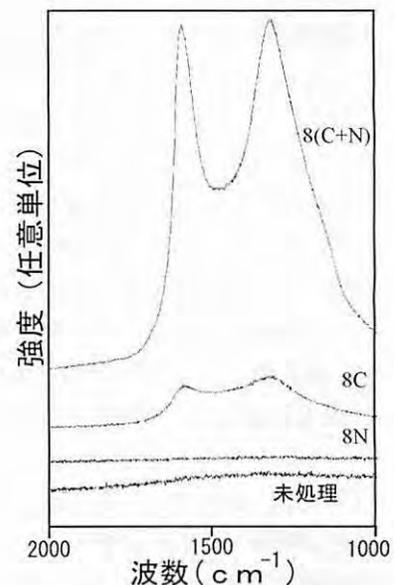


図 6 ラマン分析による表面炭素の状態
Raman spectrum of treated surfaces

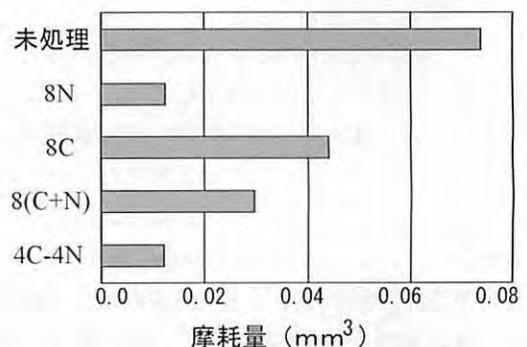


図 7 往復しゅう動試験による摩耗量の比較
Comparison of wear loss under dry sliding condition

※8Cは、72h以内に錆を生じた。これは、図5に示したように、クロム炭化物の生成により、試料表面のクロム量が減少し、その結果、耐食性が低下したことによると考えられる。

同時処理試料 8(C+N)は、逐次処理試料 4C-4N に比較して、まったく異なる耐食性を示した。逐次処理試料 4C-4N は試験時間 240h でも発錆しなかったが、一方、同時処理試料 8(C+N)はわずか 1h で赤茶色に発錆した。この現象もまた、クロム炭化物生成に起因するものであろう。

(7) 表面押し込み試験

処理層の面圧強さを評価するために、ダイナミック微小硬さ計で荷重を変化させて押し込み試験を行い、各試料において、押し込み時に表面にクラックが発生するときの荷重を比較した。その結果を図8に示す。窒化処理のみの試料が、すべての試料の中で、最も小さい荷重(約 0.75N)でクラックを生じた。浸炭処理の試料は本実験条件下ではクラックを生じなかった。

試料 8(C+N)と 4C-4N のクラックを生じる荷重は、8N 試料に比べて増大し、試料 8(C+N)で約 1.2N、試料 4C-4N で約 1.1N の値を示した。これは、窒化層の下に存在する炭素濃縮層が面圧強さに対するバックアップ効果を有するためと考えられる。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) プラズマ浸炭層の炭素は、その後に行われたプラズマ窒化処理により、より内部へと押しやられ、窒化層の下に、炭素濃縮層の形成が確認された。
- (2) 浸炭-窒化の同時処理および浸炭-その後窒化の逐次処理を施すことにより、窒化ならびに浸炭の単一処理よりも厚い処理層が得られた。
- (3) 浸炭-窒化の同時処理において、その表面の炭素濃度は逐次処理のそれよりもはるかに高く、また、試料表面にグラッシーカーボンの生成が確認された。
- (4) 浸炭-その後窒化の逐次処理を施した試料は、塩水中での浸漬試験において、優れた耐食性を示した。しかし、浸炭-窒化同時処理による試料は、すべての試料の中で最も耐食性に劣った。
- (5) 処理層の面圧強さに対して、窒化層の下に存在する炭素濃縮層のバックアップ効果が認められた。
- (6) 比較的低温での浸炭および窒化処理を複合化し、炭素による S 相を制御することにより、使用目的に応じた表面が得られる可能性が示唆された。

表3 室温での 10%NaCl 水溶液浸漬試験
Saltwater immersion test result (room temperature)

試料	浸漬時間			
	8h	24h	72h	240h
8N	○	○	○	○
8C	○	○	×	×
8(C+N)	×	×	×	×
4C-4N	○	○	○	○

○錆なし ×少し錆あり ××全面錆あり

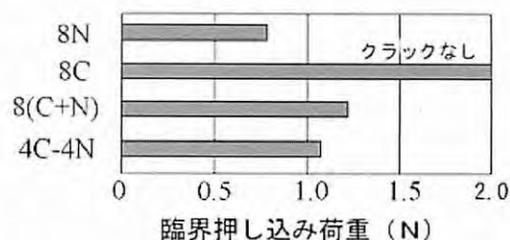


図8 表面押し込み試験の結果

Critical cracking forces of specimens under surface indentation test

参考文献

- 1) 市井一男, 藤村侯夫, 高瀬孝夫: 熱処理, **25** (1985) p.191.
- 2) Z. L. Zhang and T. Bell : Surf. Eng., **1** (1985) p.131
- 3) K.-T. Rie and E. Broszeit : Surf. Coat. Technol., **76-77** (1995) p.425
- 4) N. Yamauchi, N. Ueda, K. Demizu, A. Okamoto, T. Sone, K. Oku, T. Kouda, K. Ichii, K. Akamatsu : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.247
- 5) T. Bell and Y. Sun : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.275
- 6) Y. Sun, X.Y. Li and T. Bell : Surf. Eng. **15** (1999) p.49
- 7) Y. Sun, X.Y. Li and T. Bell : Mater. Sci. Tech. **15** (1999) p.1171
- 8) M. P. Fewell, P. Garlick, J. M. Priest, P. T. Burke, N. Dytlewski, K. E. Prince, K. T. Short, R. G. Elliman, H. Timmers, T. D. M. Weijers and B. Gong : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.177
- 9) M. J. Baldwin, S. Kumar, J. M. Priest, M. P. Fewell, K. E. Prince and K. T. Short : Thin Solid Films, **345** (1999) p.108
- 10) X. Li, Y. Sun and T. Bell : Z. Metallkd., **90** (1999) p.901
- 11) D. L. Williamson, P. J. Wilbur, F. R. Fickett and S. Parascandola : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.333
- 12) C. Blawert, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss and V. Perina : Surf. Coat. Technol., **128-129** (2000) p.219

- 13) T.Sone and K.Yamanaka : J. Japan Inst. Metals, **40** (1976) p.908
- 14) A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevenson and A. Matthews : Surf. Coat. Technol., **62** (1993) p.608
- 15) K.Aoki, T.Shirahara, M.Tahara, and K.Kitano : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.389
- 16) 浜口宏夫,平川暁子: ラマン分光法, 学会出版センター (1988) p.180