

低温ガス窒化により形成される ステンレス鋼の拡張オーステナイト相

中村 紀夫、高木 眞一（機械・材料技術部 材料物性グループ）

1. はじめに

医療や食品関連の金属製品等に多用されているオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れる反面、硬さが低く、耐摩耗性に劣る欠点がある。そこで耐摩耗性を付与するための表面硬化熱処理として、窒化処理を施す場合がある。しかし、ステンレス鋼の表面には窒素の侵入を阻害する不動態皮膜が存在するので、ガス窒化での窒化は困難である。これまでエッチング効果により不動態皮膜を除去できるプラズマ窒化が主に実施されてきた。また、ステンレス鋼に 500°C 以上の高温で行う通常の窒化処理を施すとクロム窒化物が生成し、表面硬度は著しく上昇するが、耐食性が大きく劣化する問題点がある。この問題点の解決に 450°C 以下の温度で施す低温窒化処理が注目されている。

著者らはこれまでガス窒化を阻害する不動態皮膜の除去方法を検討した結果、微粒子ピーニング処理あるいは酸による電解処理が有効であることを見出した。

本稿ではこれらの前処理後に高温と低温でガス窒化処理した表面の組織や結晶構造の違いについて調査した結果を報告する。

2. 実験方法

試験片は SUS316 の $\phi 30$ 丸棒から切り出した厚さ 5mm の円盤である。ガス窒化の前処理には鉄系メディアを用いた微粒子ピーニング処理（以下、FSP 処理）と酸を用いた電解処理（以下、EE 処理）を施した。ガス窒化条件は 570°C -5 時間（以下、高温ガス窒化）と 420°C -20 時間（以下、低温ガス窒化）である。ガス窒化後の結晶構造は X 線回折装置（Philips 製 X'Part）および電子線後方散乱回折装置（Oxford instruments 製 Aztec HKL）を用いて評価を行った。また、ガス窒化後の金属組織およびエネルギー分散型 X 線分析（Oxford instruments 製 Aztec energy）を用いた窒素分布についても評価を行った。

3. 結果および考察

図 1 および図 2 に FSP 処理および EE 処理後にガス窒化処理をした表面の X 線回折結果を示す。

ガス窒化前の FSP 処理材はオーステナイトの回折ピーク (γ) 以外にフェライトあるいはマルテンサイトと推測される回折ピーク (α) も検出される。この回折ピークは投射材である鉄系メディアが表層にわずかに移着したか、あるいは加工誘起マルテンサイト化により検出されたものと

考えられる。ガス窒化前の EE 処理材は γ の回折ピークのみが検出され、他の回折ピークは検出されない。

FSP 処理後の高温ガス窒化材では Fe_4N および CrN の回折ピークが強く検出されており、わずかに α の回折ピークも検出されている。一方、EE 処理後の高温ガス窒化材では α と CrN のピークが検出されており Fe_4N の回折ピークは検出されない。

FSP および EE 処理後の低温ガス窒化材では、いずれもオーステナイトの (111) と (200) の回折ピークが著しく低角度側にシフトしており、格子定数が大きくなっていることを示している。このように格子定数が大きくなった相は拡張オーステナイト相¹⁾や S 相²⁾と呼ばれ、低温域での窒化あるいは浸炭処理において報告されている。ただし、FSP 処理後の低温ガス窒化材において 2θ が 44° 付近に観測されるブロードな回折ピークについては高次の回折ピークが不明瞭であり特定できない。

図 3 および図 4 に高温および低温ガス窒化処理した表層部を断面方向から撮影した金属組織写真を示す。

高温ガス窒化材は FSP 処理および EE 処理後のいずれも組織現出の際のエッチングにより、強く腐食されており、耐食性が劣化していることが明らかである。ただし FSP 処理後の高温ガス窒化材は表面側に強く腐食を受けない層があり、EE 処理後の高温ガス窒化材とは異なる組織を呈している。図 1 の X 線回折の結果から、この層は FSP 処理後の高温ガス窒化材にのみ、強い回折ピークとして検出された Fe_4N と推察される。これ以外の強く腐食される領域は EE 処理後の高温ガス窒化材で形成される組織と同様と考えられ、斑点状の様子が観察されることから非常に微細な組織と推察される。また、FSP 処理後の高温ガス窒化材の方がガス窒化により形成される層が厚い。

次に、低温ガス窒化材は FSP 処理および EE 処理後のいずれも高温ガス窒化材のように強く腐食されておらず、生成した拡張オーステナイト相の耐食性が良好であることを示している。ただし、FSP 処理後の低温ガス窒化材は最表層付近に腐食される部分が微細に観察され、EE 処理後の低温ガス窒化材より、やや耐食性が劣る。この耐食性の劣化は FSP 処理に起因し、X 線回折において観測された 2θ が 44° 付近の回折ピークに対応する相によるものと推測されるが詳細は不明である。

図 5 および図 6 に高温および低温ガス窒化処理した表層部を断面方向から測定した窒素分布と電子線後方散乱回

折 (EBSD) による結晶相マップを示す。

高温ガス窒化材は FSP 処理および EE 処理後いずれも窒素が分布している領域において EBSD による電子線回折図形が明瞭に得られず、未解析点が多数存在する。図 3 の FSP 処理後の高温ガス窒化材に観察された Fe_4N と推察される層の領域はわずかに面心立方構造(FCC)と解析されているが母相や拡張オーステナイト相と同じ結晶構造であるため EBSD だけの判別は困難である。FSP 処理および EE 処理後いずれにも観察された斑点状の組織は、わずかに体心立方構造(BCC)あるいは CrN と解析されている。この領域の電子線回折図形が不鮮明で未解析点が多い理由として、組織が非常に微細であること、あるいは転位密度が極めて高いことが考えられる。この組織は元の FCC から BCC へと相変態するとともに CrN の析出により形成されると推測されるが、未だ不明な点が多い。この領域の解明には TEM を用いた高分解能の観察と分析が必要である。

低温ガス窒化材のうち EE 処理した場合には、窒素が分布している領域全体が FCC と解析されており、X 線回折結果と合わせて拡張オーステナイト相が形成していると考えられる。一方で FSP 処理した場合には、ほとんどが未解析点である。図 4 の組織観察結果によれば、最表層に微細な腐食領域が観察される以外は EE 処理した場合と同様に拡張オーステナイト相が生成していることから、高温ガス窒化材のような相変態や析出物生成の影響ではない。そのため、FSP 処理による加工ひずみによる影響と推察される。

以上のように、不動態皮膜を除去するための前処理方法やその後のガス窒化の処理温度によって、形成される組織や耐食性に違いがあることが明らかとなった。また、すべてのガス窒化材の表面硬さはビッカース硬さで 900HV を超えており、非常に硬い。表面硬さが高く、耐食性が最も良好なのは EE 処理後の低温ガス窒化である。そのため不動態皮膜除去のための前処理はメディア材による汚染やひずみの導入が起こる機械的処理よりも化学的処理の方が優れていると考えられる。

4. おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼に前処理として FSP 処理および EE 処理を施した後、高温および低温ガス窒化を施した。ガス窒化により形成された表層の組織および結晶構造について評価を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) FSP 処理および EE 処理後に低温ガス窒化を施すことにより拡張オーステナイト相が形成する。
- (2) 両拡張オーステナイト相とも耐食性は良好であるが、EE 処理後の低温ガス窒化材の方が耐食性に優れる。
- (3) FSP 処理後にガス窒化を施すと、組織の微細化とひずみの影響により EBSD での解析が困難である。

【参考文献】

1. S. Thaiwatthana, X. Y. Li, H. Dong and T. Bell, *Surf. Eng.*, **18**, 433-437 (2002)
2. K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, *Technol. Rep. Kansai Univ* **27**, 135-144 (1986).

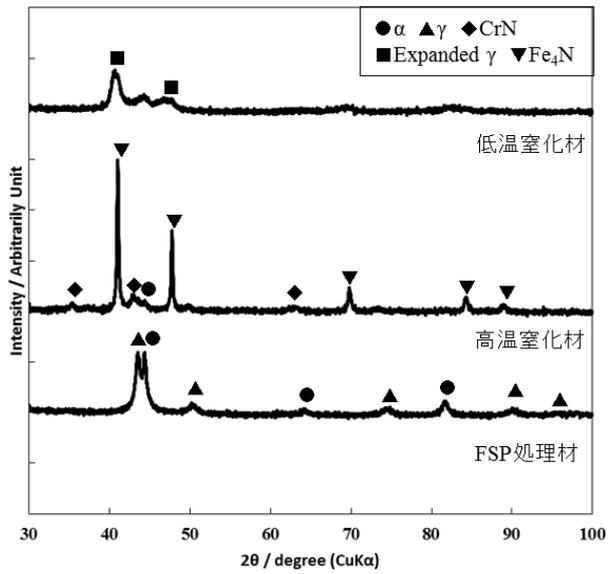


図1 FSP処理材のガス窒化材前後のX線回折プロファイル

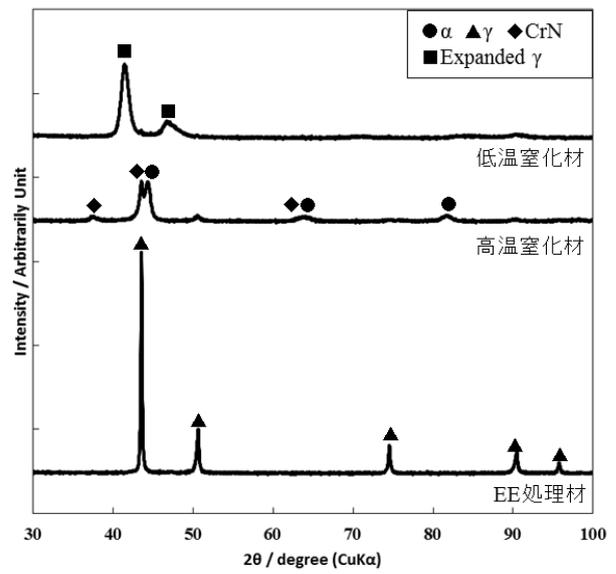


図2 EE処理材のガス窒化材前後のX線回折プロファイル

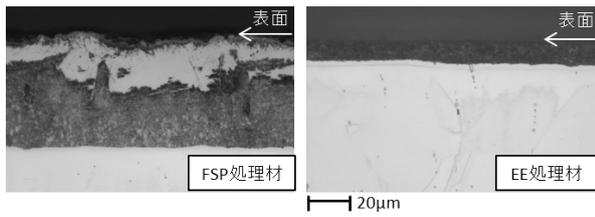


図3 高温ガス窒化材の金属組織写真

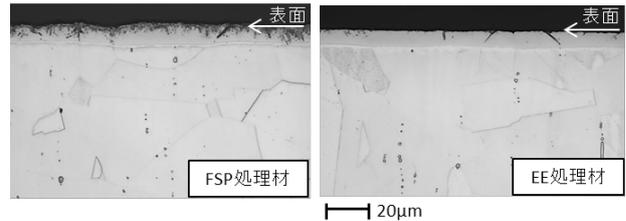


図4 低温ガス窒化材の金属組織写真

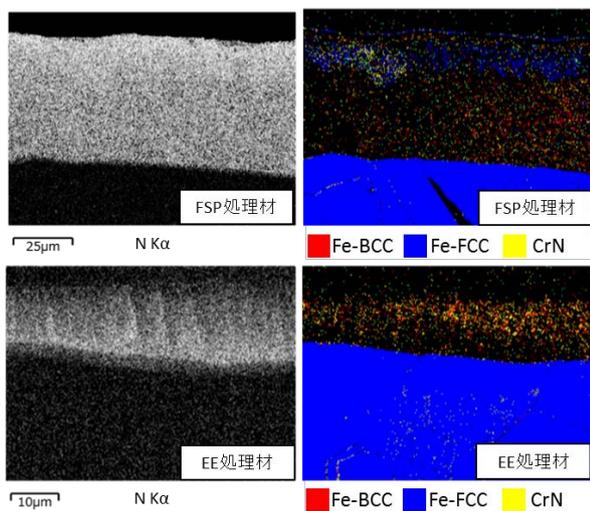


図5 高温ガス窒化材の窒素分布とEBSDによる結晶相マップ

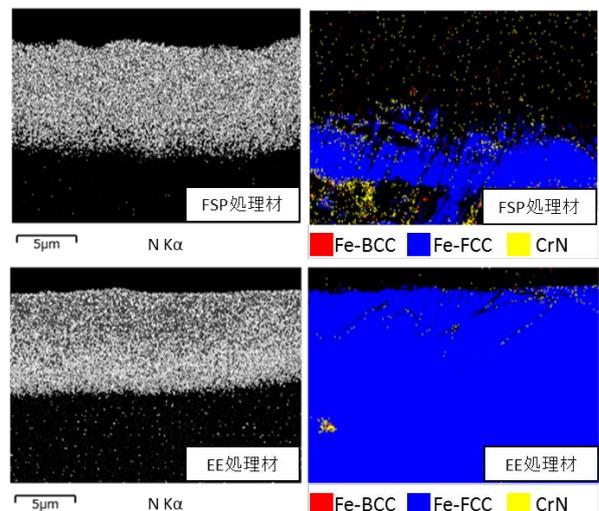


図6 低温ガス窒化材の窒素分布とEBSDによる結晶相マップ