



ミニ特集・5

高濃度窒素鋼の有効性とその応用

# オーステナイト系ステンレス鋼のイオン窒化

## —塩酸＋過酸化水素水溶液で溶けない光沢硬化層、“S”相の形成—

### Ion Nitriding of Austenitic Stainless Steels

#### —Formation of “S” Phase Undissolved with HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Solutions—

市井一男  
Kazuo Ichii

関西大学 工学部先端マテリアル工学科  
専任講師

## 1 はじめに

平成15年10月1日から特殊法人科学技術振興事業団が独立行政法人科学技術振興機構 (Japan Science and Technology Agency) となり、今まで利用していた文献検索Enjoy JOISがJDreamに変わった。著者は1976年春、日本鉄鋼協会第92回講演大会に「高珪素ステンレス鋼のイオン窒化」の題目でイオン窒化に関して初めて発表を行った。最近ではプラズマ窒化と呼ばれる事が多くなったが、後で述べるように最初はイオン窒化から始まった。この処理はガス窒化や塩浴窒化に代わる方法としてドイツで開発された。グロー放電を鋼の熱処理に応用するもので、日本では1972年に工業化が始まったとされている。Metals Abstractsにion nitridingのキーワードで初めて分類されたのは1977年で、この年は1件の論文が記載された。1986年と1989年にイオン窒化に関する国際会議がアメリカのオハイオで開催されたが、このとき、まだステンレス鋼の発表はなかった。ステンレス鋼のイオン窒化処理に関する最初の研究は1972年フランスのナンシー大学で行われたとされている。英文では1979年にイギリスのバーミンガム大学で行われた「高合金鋼のイオン窒化処理に関する研究」が最初で、日本では茨城大学で行われた研究報告 (1980年邦文、1982年英文) が最初とされている。解説や特集号、1974年<sup>1)</sup>、1975年<sup>2)</sup>にはステンレス鋼のイオン窒化について紹介されている。前述したJDreamによってステンレス鋼のイオン、プラズマ処理 (イオン、プラズマ窒化およびイオン、プラズマ浸炭) 発表論文数を調べたところ (2003年10月現在)、前者については3660件中518件がステンレス鋼に関するもので、後者の場合は619件中70件という結果であった。現在のところイオン、プラズマ処理では窒化の方がかなり研究が多い。図1は先に述べたMetals

Abstractsの1977-2002年にion nitridingとして登録された論文数の推移を示したもので、総数2041件の論文中229件がステンレス鋼に関するものであった。

## 2 “S”相の発見とその後の発展

S相\*はオーステナイトステンレス鋼を通常の窒化温度である550℃より低い450℃以下の低温で処理したとき、ステンレス鋼表面に形成する耐食性に優れた窒化層で、M<sub>4</sub>N型 {M = (Fe, Cr, Ni, …)} の窒素化合物 (中間相) を著者らが命名した。1985年に邦文、1986年に英文、後に窒素過飽和オーステナイト相も含めてS相と呼ばれるようになる。このころ、イオン窒化低温処理したときに母材より耐食性が低下しない窒化層の存在はイギリス、フランス、イタリアおよび日本でも見付けられていた。1985~1986年がステンレス鋼の窒化処理 (イオン窒化のみだけでなく) の大きな技術躍進の年になることがわかるのはまだ先のことであった。

著者が初めてS相を認識したのは1984年のことであった。通常、窒化層の確認は5%ナイトールで腐食して顕微鏡観察を行う場合が多い。オーステナイトステンレス鋼の場合、母材の組織を現出させるために王水を用いると、窒化層は強く腐食されて黒色に観察される。図2は表面にS相が形成したときの組織である。窒化層は王水の腐食液に対しても母材より耐食性が優れる。特に塩酸＋過酸化水素水溶液 (1:1) に対し母材が激しく溶解してしまうのに対して、S相はそのまま溶液中に残りピーカーの中で星の様にキラキラ輝いていた。さらに新しい溶液でも溶けることはなかった。この現象を最初に発表したのは1984年名古屋で開催された日本熱処理技術協会第18回学術講演大会であった。この時はγ”相として発表した。論文としてはγ”相をS相とし、邦論文は

\* 鉄鋼に関する研究では一連の試料や実験結果にS<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>…の記号を用いて表現することが多い。本文の場合はX線回折結果を低角ピークからS<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>としS相からの回折ピークとした。

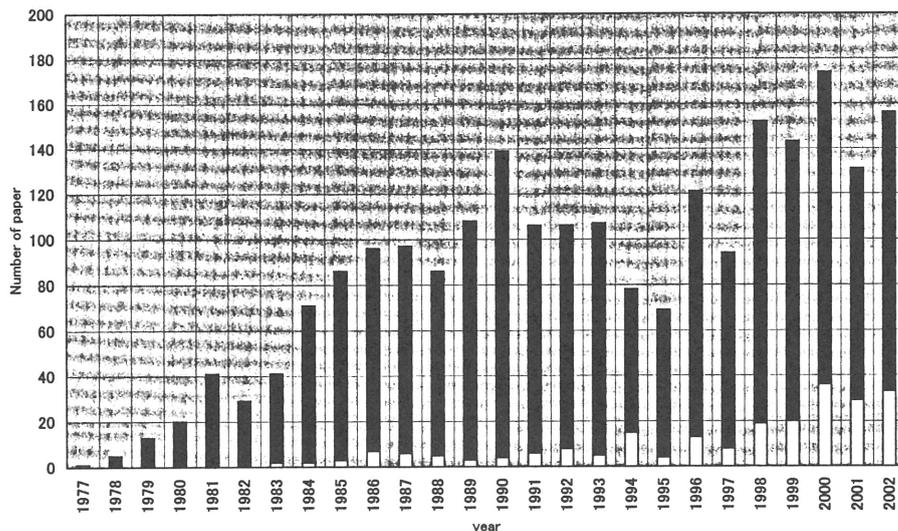


図1 Metals Abstractsにion nitridingとして分類された論文の年推移 (白い棒グラフの部分がステンレス鋼)

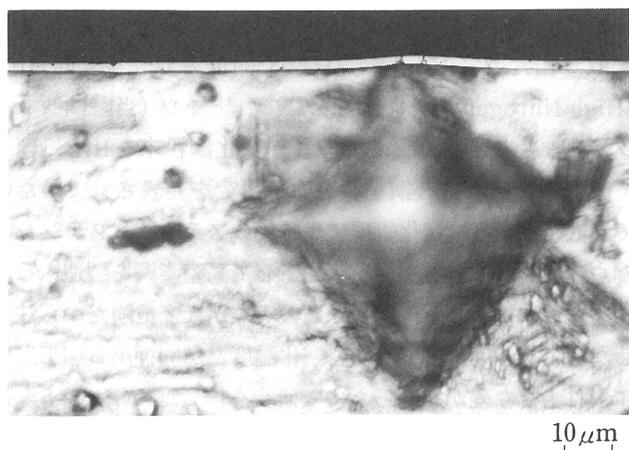


図2 SUS304に形成したS相の顕微鏡組織 (塩酸十過酸化水素水溶液 (1 : 1) 腐食; 400°C、4h、N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 9、665Paイオン窒化低温処理)

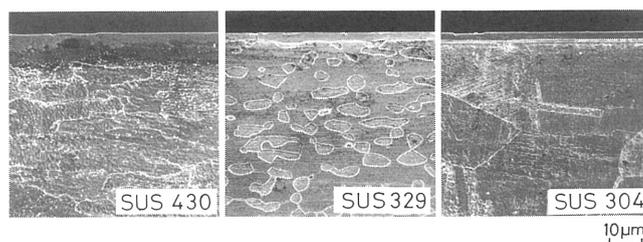


図3 窒化組織：ステンレス鋼のイオン窒化低温処理 (400°C、4h、N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 4 : 1、665Pa)

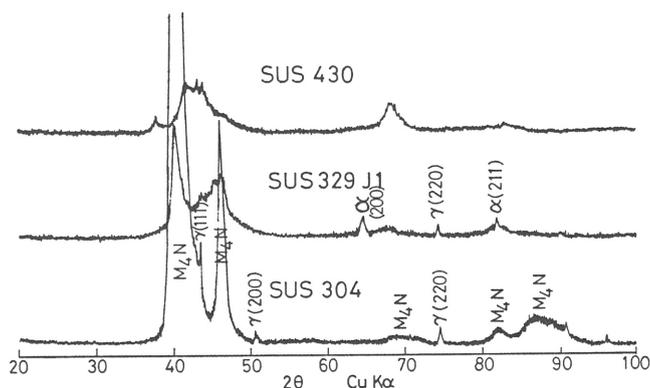


図4 X回折結果：ステンレス鋼のイオン窒化低温処理 (400°C、4h、N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 4 : 1、665Pa)

1985年“熱処理”に、英論文は1986年“Technology Reports of Kansai University”にそれぞれ掲載された。1987年の日本鉄鋼協会第113回春季講演大会では「イオン窒化した二相ステンレス鋼の孔食電位測定結果」を発表したが(英文概要を含む; Trans. ISIJ 27 (1987) 19, B263)、論文としては投稿しなかった。その時に得られた窒化組織とX線回折結果を図3および図4に示す。この結果からS相(図4ではM<sub>4</sub>Nで表示している)はフェライト相では形成されず、オーステナイト相のみに形成されることがわかる。図2や図3のSUS304に示したS相が単相であることを確認するために、母材部分を塩酸十過酸化水素水溶液(1 : 1)で溶解し窒化層; S相のみを抽出して化学分析とX線回折を行った。窒素分析は抽出試料が少なかったため分析出来なかったが、前述の英論文ではFe<sub>4</sub>Nを基準試料としてEPMA分析結果を示した。この時使用した試験片(窒化層; S相)を母材側から観察した結果を図5に示した。窒化層; S相の厚さは約5 μm

である。図からはS相が母材の粒界部分に侵入している様子および介在物が溶解して生じたと思われるやや大きめの穴、連続して点在する小さな穴が観察された。この結果はその後行ったS相形成機構の研究に役立つことになった。すなわち表面に存在する介在物はイオン窒化で生じる窒素イオンや水素イオンによる母材のスパッタリングに対してその影響が小さく、母材成分が介在物の上に再堆積することになる。図6はアルミナ系介在物の上に堆積した窒化層; S相でその一部が剥離しているのが観察される。この結果からS相は堆積と

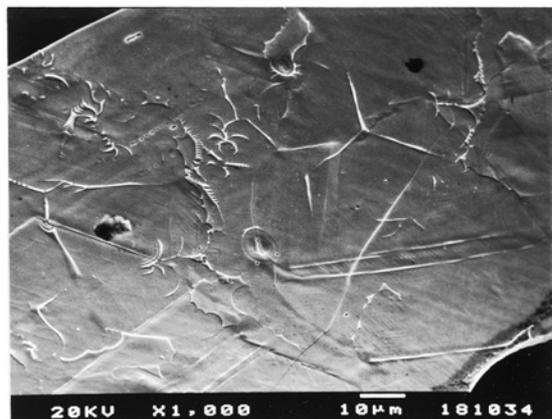


図5 塩酸+過酸化水素水溶液(1:1)で母材を溶解して得たS相の母材側からの観察結果

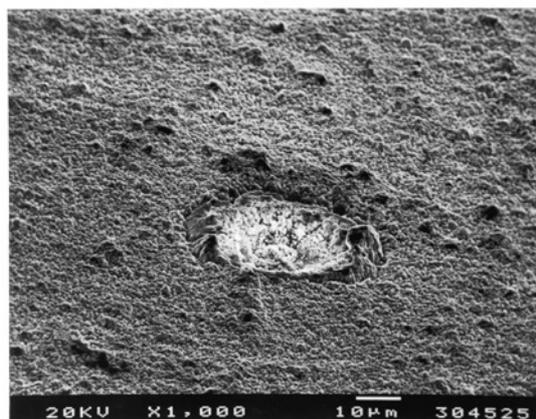


図7 試料表面の介在物上に堆積したS相が剥離した後の状態

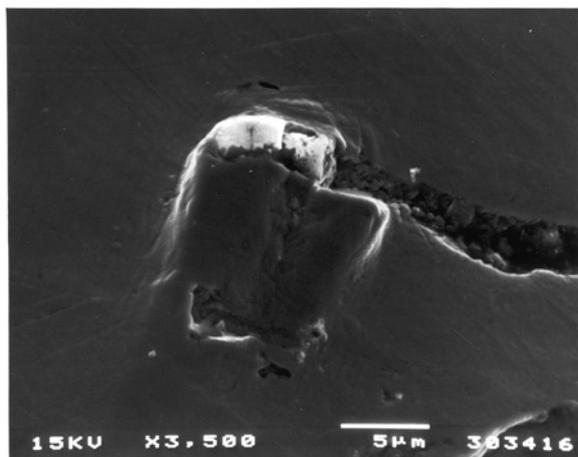


図6 アルミナ系介在物の表面に堆積したS相

拡散によって形成されることがわかった。大きな介在物の上に堆積した窒化層；S相はそれぞれの熱膨張が異なるので、図7のように窒化層；S相が欠落する場合もあり、これが孔食電位測定結果に影響することがわかった。以上の結果は1988年と1990年にドイツ(当時は西ドイツ)ガルミッシュで開催された第1, 2回PSE (Plasma Surface Engineering) 国際会議に発表した。1990年代に入り、共同研究者であった高瀬孝夫教授と藤村侯夫教授が相次いで急逝(1992年)され、研究はしばらく中断する事になった。この間も海外ではS相に関する研究が精力的に行われていた。軟窒化処理が塩浴、ガス、プラズマを用いて処理できるようにS相もこれらのいずれの方法によっても形成でき、またイオン注入処理でも形成することがわかった。1995年にイギリスのIOM (The Institute of Materials) から出版された「A Guide to Surface Engineering Terminology」の「S」項、最初のところにS phaseの命名は関西大学で、著者も命名者の一人になっていた。S相が耐食性に極めて優れていることから、これを実用化させるために粉末サンプルを作製して研究者に配布

することを考え、SUS304粉末のS相処理を計画、実施したが成功しなかった。しかし、この研究を契機として高窒素含有ステンレス鋼を窒化処理と熱間押し加工で製造する研究に取り組んだ。1995年、京都で開催された第4回HNS (High Nitrogen Steel) 国際会議で、ドイツ(当時は西ドイツ)ルール大学のH. Berns教授が窒化鋼粉末をHIP処理して高窒素ステンレス鋼を製造する研究を発表されていたので、低圧窒素ガス窒化処理によりオーステナイトステンレス鋼を窒化した後、熱間押し加工して高窒素鋼を製造する計画を教授に相談した。答えはこの実験が大変危険だから注意しなさいとの助言であった。窒化温度と熱間押し加工温度に余り大きな差がなかったので研究を推し進めSUS316鋼粉末から高窒素ステンレス鋼を製造する方法を確立した。1998年Espoo/Stockholmで開催された第5回HNS国際会議にその結果を報告した<sup>3)</sup>。ところが、このとき既にBerns教授は低圧窒化法をステンレス鋼に適用して、表面にかなり厚い窒化層を形成する表面硬化技術を「Solution Nitriding Process」として研究されていたことを後に知った。著者らはバルク材を作製することに主眼を置いていたので、現象そのものには気がついていながら、表面改質処理技術としての考え方を見落としていた。このことは今でも反省している。同教授は後述するSS2000国際セミナーに参加され、この技術の詳しい発表をしていただいた。この時から鋼の改質に窒素を使用する観点からはバルク材の研究も肌焼き材の研究も同じものと考えられるようになった。多分これが技術の融合化ではないかと思っている。著者が高窒素ステンレス鋼の研究をしている間にもS相の研究は海外で行われていた。

1999年韓国のソウルで開催された第1回AEPSE (Asian-European PSE) 国際会議にはイギリス、フランス、アメリカ、オーストラリア、中国、韓国などの国々からS相に関する研究が報告された。

先に述べたIOMが用語集を出版したときから20世紀に行

われたS相に関する研究成果を取り纏めたいと考えていたので、1997年にS相の発端となった関西大学とイギリスのバーミンガム大学との共同研究で文科省(当時は文部省)に国際学術研究の科学研究費補助の申請をしていた。1998年～2000年の3年間、研究が認められた。2000年11月5日～8日にそれまでに行われたS相に関する研究を総括するため、関西大学で国際セミナーを開催することになった。図8はそのセミナーのFirst Announcementである。国際セミナーは関西大学の赤松勝也教授、バーミンガム大学のProfessor Tom BellをChairmenとして開催された。参加者は約60名で海外からはイギリス、フランス、ルクセンブルグ、ドイツ、アメリカ、オーストラリア、中国、韓国のS相研究者の参加があった。会議のReviewは雑誌「Surface Engineering」に紹介され<sup>4)</sup>、また、ProceedingsはIOMからEds. T. Bell and K. Akamatsu「Stainless Steel 2000」として出版された<sup>5)</sup>。この図書の書評が雑誌「Heat Treatment of Metal」に掲載され<sup>6)</sup>、記事を書いたAlan J. Hick氏が「This book is an excellent compilation, affording a very comprehensive overview of global research and development, aimed at attaining a long-standing “holy grail” of heat treaters and surface engineering…」と末尾に述べていたことに大変感動した。

員長)を立ち上げ2003年2月に電気学会技術報告書第914号を出版、その中にステンレス鋼のS相についての報告がある<sup>7)</sup>。また、(社)表面技術協会は雑誌「表面技術」2003年3月号<sup>8)</sup>に「新しい表面硬化処理」小特集を企画されその中でS相について数件の報告が纏められている。「Surface Engineering」もステンレス鋼の特集号を発行し<sup>9)</sup>、Nitrogen S PhaseとCarbon S Phaseの論文等を掲載している。後者は1998年にイギリスのバーミンガム大学で開発されたS相と同様のfcc構造を持つ耐食性と硬さに優れる浸炭層である。この層も塩浴やガスを用いた処理でも形成され、パイオナイト処理(日本)、パルソナイト処理(日本)、Kolsterising処理(オランダ)が知られている。S相が具体的に実用化されている製品に関する情報はまだ少ないがフランスで原子力発電の燃料管に多く処理されている。また、イギリスでは生体材料としてSUS316にS相処理したインプラント材の基礎研究が行われている。日本は2003年5月(社)日本熱処理技術協会がプラズマ熱処理・表面処理研究部会(三島良直部会長)を発足させた。今後、S相の実用化が一段と加速することを期待している。

最後に、本報告で“S”相を発見としたのは「ステンレス鋼の低温窒化および浸炭処理」の解説<sup>10)</sup>の中の「Discovery of the S-phase」によったことを付記しておく。

### 3 まとめ

SS2000の国際セミナー以後21世紀に入ってからの研究は先に述べたJDreamから「ステンレス鋼+S相」で調べることができるようになった。2000年までの文献は「Stainless Steel 2000」に全て纏められている。これ以外に電気学会の基礎・材料・共通部門放電技術委員会が「プラズマを媒体とする素材表面改質処理プロセス技術調査委員会(菅原 實委

### 参考文献

- 1) 岸上慎次郎：熱処理, 14 (1974) 1, 60.
- 2) 特集イオン窒化利用の手引：金属材料, 15 (1975) 7, 38.
- 3) Isomoto T, Ikeda H, Kouda T, Ichii K and Oishi T：Materials Science Forum, 318 (1999) 4, 681.
- 4) Y. Sun and X. Y. Li：Surface Engineering, 17 (2001) 2, 93.
- 5) T. Bell and K. Akamatsu：Stainless Steel 2000, The Institute of Materials, Maney, (2001)
- 6) Reviews by Alan J. Hick：Heat Treatment of Metals, 9 (2002) 2, 48.
- 7) プラズマを用いた素材の表面改質技術, プラズマを媒体とする素材表面改質処理プロセス技術調査専門委員会編, 電気学会技術報告第914号, (2003), 46.
- 8) 小特集—新しい表面硬化処理, 表面技術, 54 (2003) 3.
- 9) Surface Engineering：The Institute of Materials, Minerals and Mining, Maney, 18 (2002) 6.
- 10) Thomas Bell and Chen X. Li：Advanced Materials & Processes, 160 (2002) 7, 49.

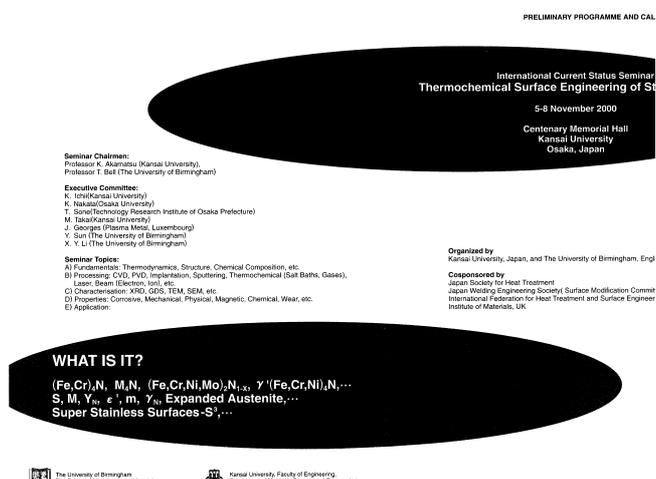


図8 SS2000国際セミナーのFirst Announcement

(2003年11月7日受付)