

プラズマ窒化したオーステナイト系ステンレス鋼表面の X線残留応力測定

三木 靖浩^{*1)}, 西本 明生^{*2)}, 民谷 隆純^{*3)}

X-Ray Residual Stress Measurement in Plasma Nitrided Stainless Steel Surface

MIKI Yasuhiro^{*1)}, NISHIMOTO Akio^{*2)}, TAMIYA Takazumi^{*3)}

直流プラズマ窒化 (DCPN) 法およびアクティブスクリーン (ASPN) 法を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) 上に S 相 (γ_N 相) を形成した結果、S 相には γ' -Fe₄N 相が混在していることを確認した。 $(\gamma_N 200 + \gamma'$ -Fe₄N 200) 回折線を用いて S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定した結果、DCPN 法で成膜した S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数は、それぞれ 202 GPa および -2365 GPa / deg であった。一方、ASPN 法で成膜した S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数は、それぞれ 153 GPa および -1809 GPa / deg であった。得られた X 線の弾性定数を基にして DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相に存在する残留応力を求めた結果、それぞれ約 -5.3 GPa および -2.6 GPa であることがわかった。

1. 緒言

SUS304 に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性、加工性および低温脆化性などの優れた特性を有している。しかし、構造材料として使用する場合、摩耗により損失しやすいという問題がある。オーステナイト系ステンレス鋼の特性を損なうことなく耐摩耗特性を向上させるために、種々の表面改質が行われている。とくにオーステナイト系ステンレス鋼を 673K 程度の低温で窒化処理した場合、窒化層内にクロム窒化物を析出せず、窒化層としてオーステナイトへの窒素の過飽和固溶体である S 相 (拡張オーステナイト γ_N 相) が形成されることが知られている^{1,2)}。基板と S 相との密着性の観点から、S 相に存在する残留応力を測定することは非常に重要である。しかし、これまでは S 相に存在する残留応力の測定には、基材となる SUS304 のヤング率およびポアソン比を用いた報告^{3~7)}しかない。

本研究では、直流プラズマ窒化法 (DCPN: Direct Current Plasma Nitriding) およびアクティブスクリーンプラズマ窒化法 (ASPN: Active Screen Plasma Nitriding) を用いてオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) に S 相を形成した。(公社)日本材料学会 X 線応力測定標準に準拠して S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定し、S 相に存在する X 線残留応力値を求めることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 S 相 (拡張オーステナイト γ_N 相) の形成

基板には、長手方向に圧延加工したオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) の短冊試料 (幅 30 mm × 長さ 140 mm × 厚さ 1 mm) および円板 (直径 25 mm × 厚さ 5 mm) を用いた。基板表面への S 相の形成には、図 1 の概略図に示したような窒化装置を用いた。

チャンバ内に窒素 N_2 と水素 H_2 とを流量比 1:3 で導入し、圧力 600 Pa において処理温度 673 K、処理時間 1.8 ks で DCPN 法および ASPN 法により基板表面に約 3.0 μ m 厚の S 相を形成した。なお、基板を塩酸により溶解し、S 相の粉末を調製した。

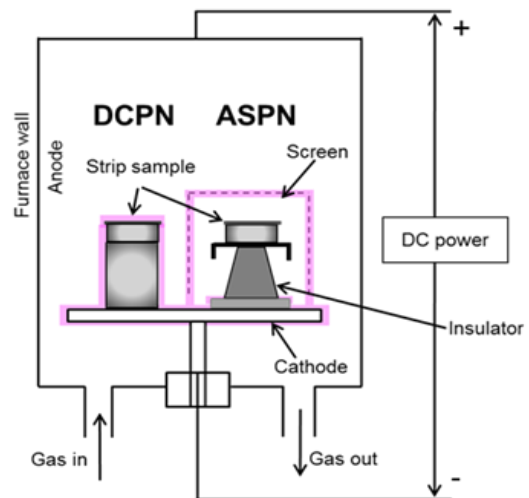


図 1 プラズマ窒化装置の外観図

*1) 基盤技術・ソリューショングループ (現 機械・計測・ITグループ)

*2) 関西大学化学生命工学部

*3) 株式会社ケーヒン

2.2 S相のX線応力定数・X線の弾性定数の測定

S相のX線残留応力測定には、ブルカーエイエックス社製 M18XCE 型 X線回折装置を用いた。X線残留応力測定の測定感度を向上させるためには、可能な限り回折角 2θ の大きな回折線を使用しなければならない。しかし、 $\gamma_N 220$ 回折線の強度が小さくブロードであった(図4)ため、測定には CrK α 線による 200 回折線を使用し、半値幅中点法にて回折角 2θ を測定した。バックグラウンド域については測定回折線の低角側および広角側でそれぞれ 1° とした。 $\sin^2\psi = 0 \sim 0.5$ の ψ 角において測定を3回繰り返してその平均値を回折角 2θ とした。主な測定条件を、表1に示す。

表1 X線残留応力測定条件

測定対象	S相 (Fe- γ_N)
特性X線	CrK α
管電圧	40 kV
管電流	150 mA
フィルター	バナジウム
回折線	$\gamma_N 200 + \gamma' - \text{Fe}_4\text{N} 200$
光学系	平行ビーム系
照射面積	2 mm × 5 mm

短冊基板の一部を塩酸で溶解した後に残存したS相の粉末を用いて、無ひずみ状態の回折角 $2\theta_0$ を測定した。一方、試料の裏面中央部にひずみゲージを貼付けて、(公社)日本材料学会のX線応力測定標準に記載のX線の弾性定数の測定方法に準拠し4点曲げ負荷装置で試料に ± 500 MPaまでの機械的曲げ負荷応力を与えて機械的負荷応力 σ_m と $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配 M との関係について検討した。得られた $\sigma_m - M$ 線図の勾配、すなわちX線応力定数 K を(1)式に代入して、DCPN法およびASPN法により形成したS相のX線の弾性定数 ($E/(1+\nu)$) を算出した。

$$E/(1+\nu) = -2 \tan\theta_0 \cdot (\partial\sigma_m / \partial M) \quad (1)$$

得られたX線応力定数 K から、DCPN法およびASPN法により形成したS相に存在するX線残留応力値を求めた。なお、DCPN法およびASPN法により円板試料上に形成した窒化層の断面性状を観察するとともに、ナノインデンテーション硬さ試験を行い、S相のヤング率を求めX線の弾性定数から算出したヤング率と比較した。

3. 結果および考察

3.1 DCPN および ASPN 処理基板の外観および断面性状

図2は、窒化処理前後の短冊基板の外観を示す。DCPN法により窒化処理した短冊基板においては端部へのプラズマの廻り込みによる変色があり、エッジ効果が確認できる。一方、ASPN法により窒化処理した短冊基板においてはエ

ッジ効果がなく、基板端部まで欠陥の発生が少ない均一な処理表面が得られていることがわかる。



図2 未処理および窒化処理した基板の外観

図3は、DCPN法およびASPN法により窒化処理した円板試料の断面性状を観察した結果である。窒化処理したいずれの基板表面には厚さ約 $3 \mu\text{m}$ の層が確認でき、この層がS相であると考えられる。

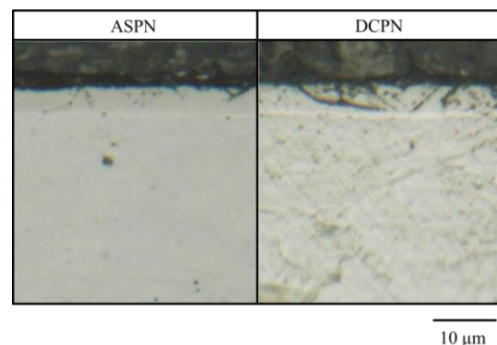


図3 窒化処理した基板の断面性状

3.2 S相のX線の弾性定数、X線応力定数 K 、残留応力

図4は、未処理、DCPN法およびASPN法により窒化処理した短冊基板のX線回折図形を示す。未処理基板のX線回折図形には、圧延加工による加工誘起マルテンサイト相と考えられる $\alpha 111$ 回折線および $\alpha 200$ 回折線を確認することができる。未処理基板の $\gamma 111$ 回折線および $\gamma 200$ 回折線に対して、窒化処理後の基板においては各回折線が低角度側にシフトした回折線を確認することができる。図4中の $\gamma_N 111$ 回折線および $\gamma_N 200$ 回折線が、オーステナイトへの窒素の過飽和固溶体であるS相による回折線である^{8,9)}。また、S相に起因する回折線には $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 相に起因する回折線が重複しており、S相の他に $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 相が混在していることがわかる。そのため、 $\gamma_N 220$ 回折線近傍にも $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N} 220$ 回折線が重複しており、回折線の幅も非常にブロードなものとなっている。S相単独でのX線応力測定が不可能であると考えられるため、本研究では $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N} 200$ 回折線が重複した $\gamma_N 200$ 回折線を用いてX線の弾性定数およびX線応力定数 K の測定について検討した。

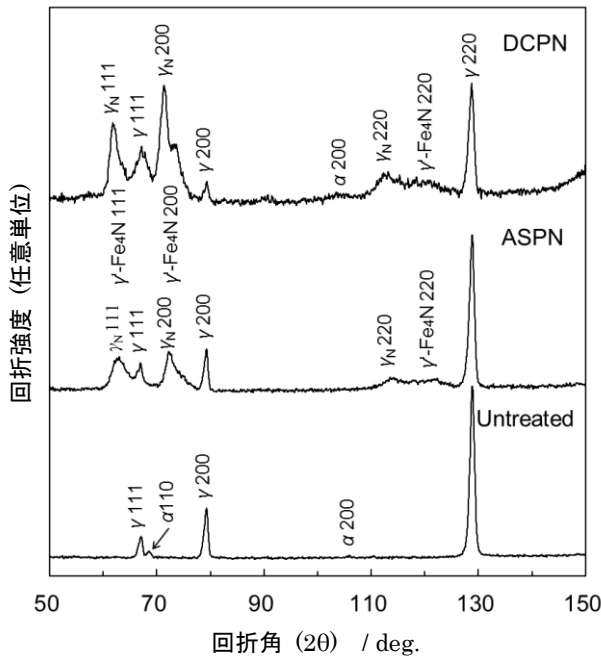


図4 未処理基板および窒化処理基板の X 線回折図形

S 相には繊維配向性を有する可能性があるものと推察していたが、応力測定時の各 ψ 角において所定の回折強度が得られており、S 相は繊維配向性を有していないことがわかった。また、図5に示したように $\sin^2\psi$ 線図も直線性に優れており、X 線浸入深さ領域における γ - Fe_4N 相が混在した S 相内での応力勾配もほとんどないと考えられる。

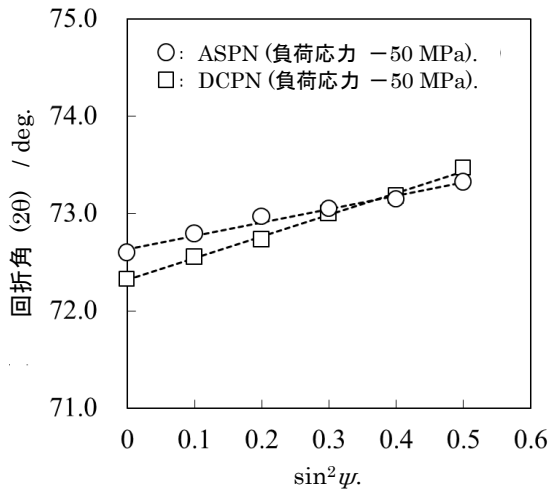


図5 -50 MPa を負荷したときの S 相の $\sin^2\psi$ 線図

図6は、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相に対する機械的負荷 σ_m と $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配 M との関係を示す。機械的負荷 σ_m と $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配 M との間には一次の直線関係式が成立していることがわかる。いずれの方法で形成した S 相においても、機械的負荷応力の増大とともに近似直線の傾きは負になっており、ASPN 処理した

S 相の傾き ($\partial\sigma_m/\partial M$) は DCPN 処理した S 相の傾き ($\partial\sigma_m/\partial M$) よりも大きくなっていることがわかる。

図6から得られた近似直線の傾き ($\partial\sigma_m/\partial M$) を基にして、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を求めた。その結果を、表2に示す。なお、表2にはポアソン比を 0.3 とした場合の S 相のヤング率を付記している。

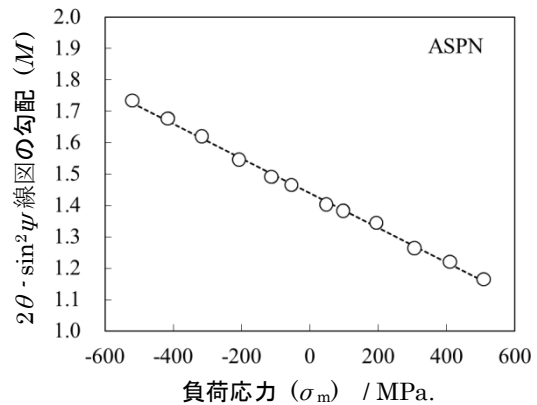
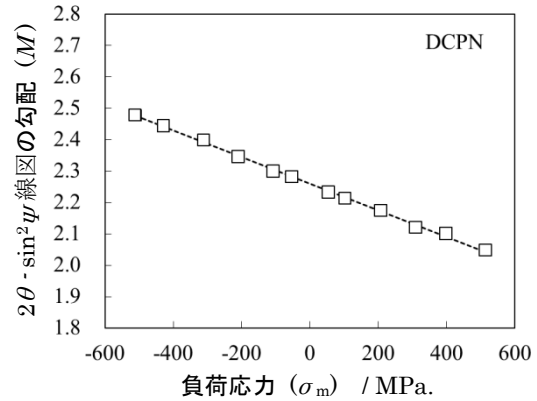


図6 S 相への負荷応力と $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配との関係

表2 S 相の X 線応力定数、X 線の弾性定数および X 線残留応力

窒化方法	DCPN	ASPN
X 線応力定数 K (MPa/deg)	-2365	-1809
S 相粉末の回折角 2θ (deg)	73.49	72.98
X 線の弾性定数 (GPa)	202	153
S 相の X 線残留応力 (GPa)	-5.34	-2.61
S 相のヤング率 (GPa) ($\nu=0.3$ とした場合)	263	199

DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相の X 線の弾性定数は、それぞれ 202 GPa および 153 GPa であった。また、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相の X 線応力定数 K は、それぞれ -2365 MPa/deg および -1809 MPa/deg であった。

CrK α 線を用いて γ 220 回折線から得られた SUS27CP 材の X 線的弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 139 GPa および -342 MPa/deg であると報告されている⁸⁾。DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相 + γ' -Fe₄N 相の X 線的弾性定数は SUS27CP 材のオーステナイト相の X 線的弾性定数よりも大きな値を示している。ASPN 処理した S 相のヤング率は、マルテンサイト系ステンレス鋼のヤング率と同様な値である。しかし、DCPN 処理した S 相のヤング率は、マルテンサイト系ステンレス鋼のヤング率の 1.3 倍程度大きい。図 4 からわかるように、 γ_N 200 回折線に重複している γ' -Fe₄N 200 回折線の相対強度は、ASPN 法よりも DCPN 法で形成した S 相の方が大きい。また、DCPN 処理した S 相には ϵ -Fe_{2.3}N 相と推察される弱い回折線が認められ、S 相に含有される γ' -Fe₄N 相の増大および ϵ -Fe_{2.3}N 相の生成が S 相の圧縮残留応力やヤング率の増大に寄与していると考えられる。ナノインデンテーション硬さ試験の結果、DCPN 処理および ASPN 処理した S 相のヤング率は、それぞれ約 300 GPa および約 220 GPa であった。立方晶の S 相および γ' -Fe₄N 相の生成や六方晶の ϵ -Fe_{2.3}N 相の生成が、S 相の硬さや圧縮残留応力の増大に寄与していると考えられる。

表 3 は、種々の研究者によって得られた S 相の X 線残留応力測定の結果を示している。すべて基板のヤング率およびボアソン比を用いて S 相の残留応力値を算出している。表 2 に記載したように、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相 + γ' -Fe₄N 相の残留応力は、それぞれ約 -5.3 GPa および約 -2.6 GPa であり、ASPN 処理よりも DCPN 処理した窒化層の方が 2 倍程度の非常に大きな圧縮残留応力が付与されていることを確認した。

表 3 種々の研究者によって得られた S 相の残留応力値

鋼種	窒化温度 (K)	ヤング率 (GPa)	残留応力値 (GPa)
316	693	320 \pm 8	-4.31 ⁴⁾
316	693	210	< -3 ⁵⁾
316	718	—	-7.5 ⁶⁾
18-8	673	—	-1.5 ⁷⁾
304	698	208	-2.19 ⁸⁾

4. 結言

直流プラズマ窒化 (DCPN) 法およびアクティブスクリーンプラズマ窒化 (ASPN) 法を用いてオーステナイト系ステンレス鋼に S 相を形成した。S 相の X 線的弾性定数および X 線応力定数 K を測定し、S 相に存在する X 線残留応力値を求めることを目的として検討した。その主な結果は、次のとおりである。

(1) X 線回折試験の結果から、DCPN 法および ASPN 法によ

って形成した S 相には γ' -Fe₄N 相が混在していた。

(2) γ' -Fe₄N 200 回折線が重複した γ_N 200 回折線を用いて X 線的弾性定数および X 線応力定数 K を測定した。その結果、DCPN 法で窒化処理した S 相の X 線的弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 202 GPa および -2365 MPa / deg であった。一方、ASPN 法で窒化処理した S 相の X 線的弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 153 GPa および -1809 MPa / deg であった。

(3) 得られた X 線応力定数 K を基に X 線残留応力値を求めた結果、DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相に存在する残留応力は、それぞれ約 -5.3 GPa および約 -2.6 GPa であった。

(4) γ_N 200 回折線に重複している γ' -Fe₄N 200 回折線の相対強度は、ASPN 法よりも DCPN 法で形成した S 相の方が大きくなっていったことから、S 相に含有される γ' -Fe₄N 相の増大が S 相の圧縮残留応力の増大に寄与していると考えられる。

参考文献

- 1) Z. L. Zhang and T. Bell, "Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel", Surface Engineering., Vol.1, No.2, pp.131-136 (1985).
- 2) K. Ichi, K. Fujimura and T. Takase, "Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel", Technology Reports of Kansai University, Vol.27, pp.135-144 (1986).
- 3) B. A. Latella and K. T. Short, "Tension-driven cracking of an expanded austenite layer", Journal of Material Science, Vol.39, No.13, pp.4321-4324 (2004).
- 4) D. Hoelt, B. A. Latella and K. T. Short, "Residual stress and cracking in expanded austenite layers", Journal of Physics : Condensed Matter, Vol.17, No.23, pp.3547-3558 (2005).
- 5) T. L. Christiansen, T. S. Hummelshoj and M. A. J. Somers, "Expanded austenite, crystallography and residual stress", Surface Engineering, Vol.26, No.4, pp.242-247 (2010).
- 6) S. Sienn, S. Mandi and B. Rauschenbach, "In situ stress measurement during low-energy nitriding of stainless steel", Surface & Coatings Technology., Vol.156, No.1-3, pp.185-189 (2002).
- 7) S. Thaiwattana, N. Jantaping and P. Limthongkul, "Residual stress measurement of low temperature plasma surface alloyed layer using X-ray diffraction techniques", Surface Engineering, Vol.28, No.4, pp.273 -276 (2012).
- 8) X. -Y. Li, Y. Sun and T. Bell, "The stability of the nitrogen S-phase in austenitic stainless steel", Zeitschrift für Metallkunde, Vol.90, pp.901-907 (1999).
- 9) M. Chemkhi, D. Reirant, A. Roos, C. Garnier, L. Waltz, C. Demangel and G. Proust, "The effect of surface mechanical attrition treatment on low temperature plasma nitriding of an austenitic stainless steel", Surface & Coatings Technology, Vol.221, pp.191-195 (2013).
- 10) 宮川英明, 小田明, "18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼予ひずみ材の X 線的弾性定数測定", 材料, Vol.28, pp.218-222 (1979).