

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560873

研究課題名(和文)低温プラズマ処理での非平衡相による鉄系材料の表面構造制御

研究課題名(英文) Surface structure control of ferrous materials by non-equilibrium phases of low temperature plasma treatment

研究代表者

辻川 正人 (TSUJIKAWA, Masato)

大阪府立大学・地域連携研究機構・教授

研究者番号：90172006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を犠牲にしない表面硬化法を確立した。この硬化が硬化侵入型原子の過飽和の固溶による格子の拡張が更なる過飽和を生みさらに格子を拡張するという機構によるものであることが明らかになった。この非平衡相(S相)の膜厚の拡大をめざし、添加元素の効果を明らかにした。さらなる表面構造化のためにDLCコーティングの有効性を示すとともに、その密着性について検討した。同時に、炭素と窒素の2重組織について、表面炭素の過剰濃縮の問題を明らかにし、この濃縮層を効果的に除去するArプラズマ照射条件を確立した。

研究成果の概要(英文)：A surface hardening method was established for austenitic stainless steels without degradation of anticorrosion properties. It was clarified that the hardening is occurred by the increase of supersaturated interstitial concentration, which expands the lattice, the expansion induces the more super saturation of interstitials. The depth of the hardened surface layer can be thickened by effective additional substitutional elements. Further structure formation was tried by combination of DLC coating. Adhesion of the DLC coating to hardened S phase was clarified. It also clarified that the excess surface condensation formed at the surface of a duplex layer structure by carbon and nitrogen diffusion can be removed effectively by specific Ar plasma irradiation conditions.

研究分野：表面改質

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工処理

キーワード：plasma S phase stainless steel nitriding carburizing surface hardening

1. 研究開始当初の背景

現在、機械システムの部材の寿命は、最適設計のために破局的な事故によって終わるといふことは例外的である。機械の寿命は、摩耗あるいは腐食によって決定されているといふことができる。このふたつの損傷を大幅に軽減することができれば、部品交換やシステムの廃棄等のロスを大幅に減少させることができる。このような材料の開発は地球環境保全のためにも多に求められている。

鉄鋼材料の浸炭や窒化という表面硬化層が得られ、かつ剥離という問題がない拡散処理に関する研究は古くから行われており、実用化も進んでいる。また、耐食鋼としてのオーステナイト系ステンレス鋼も開発が進んでいる。この材料を機械構造用として用いることができれば耐食性は鉄鋼材料中では抜群である。しかし、その表面硬さの低さのため、耐すべり摩耗性や疲労強度等は低い。そのため機械構造用材料として用いられることはない。多くの表面硬化法が試みられているが、硬質クロムメッキや DLC 皮膜等主流となっているコーティング処理は剥離や密着性が問題である。浸炭や窒化という拡散による硬化方法は、密着性が問題となることはない。

しかし、耐食性を低下させないオーステナイト系ステンレス鋼の表面改質への拡散処理に関する研究は少ない。オーステナイト系ステンレス鋼へ通常の温度 (600 から 900) での浸炭や窒化を施すと、クロム炭化物や窒化物が形成され固溶クロムの枯渇を引き起こし、ステンレス鋼本来の不動態化被膜の形成が達成されず耐食性が通常の炭素鋼と同程度まで大幅に低下する。これは、浸炭や窒化によってクロム炭化物やクロム窒化物が形成され、硬くはなるが固溶クロム量の低下が起こるため、不動態形成が不完全になり耐食性が低下するためである。

1980 年代半ばに関西大学の市井らは、通常より低温でこれらの拡散処理を行うことで、耐食性を損なわず表面の硬化層が得られることを発見した。この層は S 相と名付けられその本質に関する多くの研究がイギリスバーミンガム大学、ドイツ ブラウンシュバイク大学を中心に世界的になされてきた。

そこで問題となるのが、低温での非平衡組織による硬化であるため、表面硬化層の厚さの拡大が困難であること、および高い表面硬さを誇る窒化における急激な硬さ変化と、浸炭における硬さの不足である。これらを制御するためには S 相の本質を解明し、それに影響を与える因子を明らかにしなければならない。

2. 研究の目的

このような侵入型元素の拡散処理では、格子の拡張が侵入型元素の拡散に必要な活性化エネルギーを低下させ、拡散速度を向上させる。同様に、侵入型元素の濃度 (過飽和度) が S 相の硬さの起源であるなら、格子の拡張

は侵入型元素濃度をさらに上昇させ、硬さの向上につながると考えられる。そのため応募者はモリブデンという鉄およびクロムよりイオン半径の大きい元素が添加されたオーステナイト系ステンレス鋼を用いた調査をおこない、モリブデンによる硬さ向上と表面硬さの向上と S 相厚さの拡大が生じることを明らかにした。同様に大きな元素で鉄中での炭化物形成がない銅によってもこのような効果が明らかとなるとサイズ効果が S 相という非平衡相の形成における主たる原因といふことができよう。

さらに、硬さを上げるためにはこの表面へのショットピーニングの効果の検証や、DLC コーティング等によって、硬さの異なる 3 重層に構造化することも可能と考えられる。

低温浸炭や窒化におけるオーステナイト系ステンレス鋼中に形成される S 相の炭素濃度や窒素濃度は固溶限をはるかに超える量であることが示されている。このような非平衡相の形成が過飽和に侵入した炭素や窒素による格子拡張との重畳作用であることを明らかにすることが必要である。

3. 研究の方法

S 相の本質を明らかにするため 2 3 年度は 18Cr-10Ni 鋼による低温窒化処理あるいは浸炭処理層のみの解析をおこなう。同時に Fe, Cr, Ni より大きな元素であるモリブデン、銅を添加した試料での S 相の形成と特性評価を行う。これらの基板材料の処理前の格子状数が侵入型元素の固溶量を左右すると考えられる。さらに銅と炭化物形成元素である Mo が同様の効果を示せば、S 相での侵入型元素の過飽和の固溶がサイトの安定性によるものであることが明らかになる。

これらの S 相形成限界温度と得られた S 相の高温安定性を明らかにすることで、侵入型元素の侵入量とモリブデンや銅という元素の添加による過飽和度 (不安定性) を比較する。さらに、ショットピーニングの効果や DLC コーティングの密着性等を検証する。

4. 研究成果

浸炭では条件によっては耐食性の劣化が見られる。この場合最表面の炭素濃度が非常に高いことが GDOES で確認され、詳細な XRD 解析でクロム炭化物の形成が確認された。ラマン分光分析で表面にグラッシーカーボンが形成されること、その厚さは 4 時間のプラズマ浸炭で形成される 10 μm 程度の S 相の表面で 0.5 μm 程度であること、およびクロム炭化物がその直下に形成され、これが固溶クロムの枯渇層を形成し耐食性を劣化させることを明らかにした。

さらに、このグラッシーカーボン層は、条件によっては DLC 相とする可能性が明らかとなった。また、このクロム枯渇層の除去にはプラズマ処理や微粒子ショットピーニングが効果的で短時間の処理で耐食性の確保が

可能であることを示した。

表面硬化層のさらなる強化が求められており、そのためショットピーニングと微粒子ショットピーニングの効果および DLC コーティングの基盤として S 相の効果を明らかにした。図 1 に窒化による S 相の表面での元素プロファイルを示す。窒素の非誤差関数的なプロファイルは表面でのポテンシャルの高さによる濃度差のみによる拡散でないことを示している。ショットピーニングによる強化 (1200HV 図 2) と DLC コーティングした S 相表面の摩擦試験後の表面状態を示す (図 3)。ショットピーニングによる S 相の硬化は S 相でも加工硬化が起こっていることを示すものである。また、DLC コーティングの密着性は高く硬化中の乾燥摩擦状態で窒化層の微細なきれつが発生しても、皮膜の密着はなくなることは無かった。

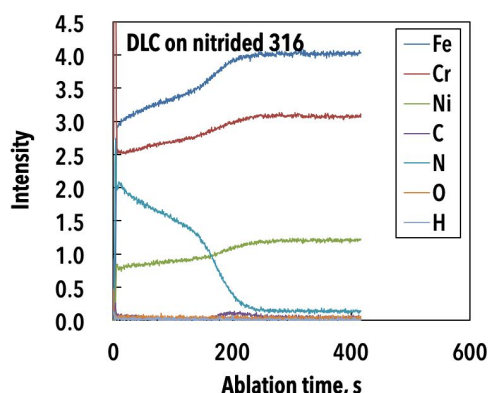


図 1 窒化 S 相の元素プロファイル

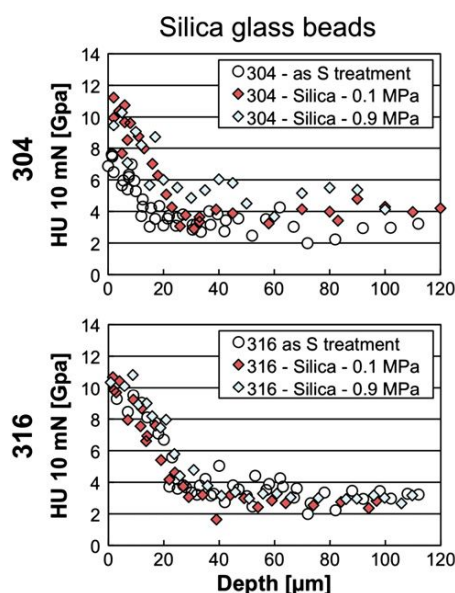


図 2 オーステナイト系ステンレス鋼表面の S 相へのショットピーニングの効果

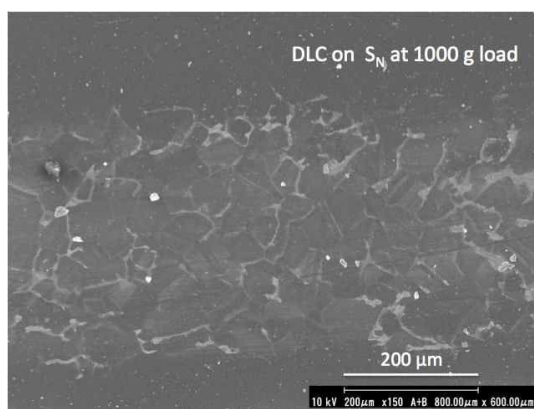


図 3 DLC コーティング試料の摩擦

さらに、硬さは低いが延性のある浸炭による S 相のほうが、硬いが脆い窒化 S 相より DLC コーティングの基盤として良好な対摩擦荷重性能を持つことが明らかとなった。

これらの成果は、非平衡相である S 相の実用化のための基礎的なキャラクタリゼーションであり、DLC と S 相の同時複合処理の可能性を示す結果である。また、実用的にも韌性を持つ浸炭による S 相の耐食性の確保法として重要な知見を示すものであると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

(1) Tsujikawa, M., Egawa, M., Sone, T, Ueda, N., Okano, T Higashi, K, Modification of S phase on austenitic stainless steel using fine particle shot peening, Surface and Coatings Technology Volume 228, Supplement 1, 15 August 2013, Pages S318-S322.

(2) 原田尚紀, 宅間正則, 辻川正人, 東健司, 鋳鋼ブレーキディスク材のすべり摩擦試験で得られる白色層組織, 鋳造工学, 85(2013), 21-26.

(3) 友廣和照, 角井 洵, 岩田寛之, 後藤光宏, 竹下 司, 辻川正人, 導体レーザによる球状黒鉛鋳鉄製プレス金型の表面焼入れ, 鋳造工学, 85 (2013), 3-8.

(4) M. Tsujikawa, T. Sone, M. Egawa, N. Ueda, K. Higashi, Hardness profile improvement of plasma nitrided high speed steel by glow discharge heating, International Heat Treatment and Surface Engineering, 5(2011), 171-174.

〔学会発表〕(計 7 件)

(1) Motoo Egawa, Nobuhiro Ueda, Masato Tsujikawa, Plasma Treatment for Removing the Excess Carburized Layer formed on S-phase, The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Jeju, Korea (Aug. (2013)

(2) Masato TSUJIKAWA, Takumi SONE, Motoo EGAWA, Nobuhiro UEDA, Kenji HIGASHI, Kazuhiro NAKATA, Anti Chipping Treatment of Nitrided High-Speed Steel by Plasma Bombardment, International Sympo. on Visualization in Joining & Welding Science, Osaka, Japan, Nov. (2012).

(3) Masato Tsujikawa, Motoo Egawa, Nobuhiro Ueda, Takumi Sone, Kazuo Murata, Kenji Higashi, DLC coating on low temperature plasma nitrided or carburized austenitic stainless steel, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany Sep. (2012).

(4) Nobuyuki Kanayama, Masato Tsujikawa, Yu Ueda, Kenji Higashi, Effect of active screen on S phase characteristics at plasma carburizing of austenitic stainless steel, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany Sep. (2012).

(5) Masato Tsujikawa, Takumi Sone, Motoo Egawa, Nobuhiro Ueda, Kenji Higashi, Hardness Profile Improvement of Plasma Nitrided High-Speed Steel by Glow Discharge Heating, Hardness Profile Improvement of Plasma Nitrided High-Speed Steel by Glow Discharge Heating, International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering 19th International Congress 2011, Glasgow, Scotland.

(6) Takumi Sone, Masato Tsujikawa, Motoo Egawa, Nobuhiro Ueda, Mitsuo Murata, Kenji Higashi, Effect on Corrosion Resistance of Particle Polishing as Post-treatment of S phase, The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 大連, 中国, Sep. (2011).

(7) Masato Tsujikawa, Motoo Egawa, Takumi Sone, Nobuhiro Ueda, Toshiyuki Okano, Kenji Higashi, Modification of S Phase by

Fine Particle Shot Peening, The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 大連, 中国, Sep. (2011).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻川 正人 (TSUJIKAWA Masato)

公立大学法人大阪府立大学・地域連携研究
機構・教授

研究者番号：90172006

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

榮川 元雄 (EGAWA Motoo)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合
研究所・金属表面処理科・主任研究員

研究者番号：30359426

上田 順弘 (UEDA Nobuhiro)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合
研究所・金属表面処理科・主任研究員

研究者番号：90359365