

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：84415

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420747

研究課題名(和文) ステンレス溶射皮膜におけるS相の耐腐食性の改善と硬化機構の解明

研究課題名(英文) Improvement of corrosion resistance and investigation of hardening mechanism for S-phase of a sprayed stainless steel coating

研究代表者

足立 振一郎 (ADACHI, Shinichiro)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：50359410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：耐腐食性と耐摩耗性に優れたオーステナイト系ステンレス皮膜を開発するため、コールドスプレーしたSUS316L溶射皮膜に450℃以下の処理温度でプラズマ窒化処理および浸炭処理を行い、窒素または炭素が過飽和に固溶した拡張オーステナイト(S相)の形成について検討した。形成したS相の組織を調べたところ、過飽和固溶による強い結晶歪みが認められ、これがS相の硬化した原因であると推察された。また、コールドスプレー皮膜は通常の熱溶射皮膜と異なり、皮膜中に酸化物が生成しにくいいため組成の変質がなく、低温プラズマ処理することで塩水中における耐孔食性が大きく改善することが認められた。

研究成果の概要(英文)：We examined plasma nitriding and carburizing at temperatures below 450℃ for cold sprayed SUS 316L austenitic stainless steel coatings to enhance corrosion and wear resistance, by forming expanded austenite (known as S-phase), that is dissolved excess nitrogen or carbon in the austenite lattice. The cold sprayed SUS316L coatings could be hardened by the formation of S-phase due to the presence of strong strain. The cold sprayed SUS316L coatings included little oxide differing from conventional thermal spray coatings, moreover the S-phase has superior corrosion resistance to restrict pitting corrosion in NaCl solution.

研究分野：表面処理

キーワード：コールドスプレー 低温プラズマ窒化 低温プラズマ浸炭 オーステナイト系ステンレス鋼 耐腐食性  
耐摩耗性

## 1. 研究開始当初の背景

プラズマ溶射法でオーステナイト系ステンレス鋼(SUS 316L)皮膜を作製すると、溶射した溶射粒子が基材に到達するまでに酸化して、皮膜内に酸化物が生成する。この酸化物により固溶クロムの欠乏が起こり、SUS316L 皮膜の耐腐食性が低下する。すなわち、SUS 316L 鋼溶射皮膜の耐腐食性をステンレス鋼材と同程度にするには、酸化物のないバルク鋼材に近い組織を有する溶射皮膜を作製することが必要である。最近になって、新しい溶射方法としてコールドスプレーが注目されている。溶射材料を融点以下の固相状態で高速に基材へ吹き付けて皮膜を形成するため、酸化物がほとんど生成せず、また気孔など内部欠陥も少ない特徴がある。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼は加工硬化を起こしやすいため、コールドスプレーによる皮膜は内部欠陥を発生しやすい課題がある。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼は、450℃以下の低温で窒化処理または浸炭処理をすると、クロム窒化物または炭化物ではなく、オーステナイトの結晶格子に窒素原子または炭素原子が侵入型に固溶した拡張オーステナイト(S相)が生成することで、耐腐食性を維持したまま耐摩耗性が向上することが知られている。プラズマ溶射法によるSUS316L 鋼皮膜に低温プラズマ処理をすると、表面硬さはマイクロビッカース硬さで 1000 HV を超える硬さまで硬化し、アルミナボールを用いたボール・オン・ディスクによる摩擦摩耗試験において 100 倍程度の耐摩耗性の向上が認められた。しかし、耐腐食性に関しては、塩水中における電気化学測定の結果から、プラズマ溶射のプロセスで SUS316L 鋼皮膜が酸化しているため、それほど高い結果が得られなかった。

## 2. 研究の目的

これまでの研究結果から、耐腐食性の高い SUS316L 鋼溶射皮膜を成膜するには、コールドスプレー装置を用いて酸化物を含有しない溶射皮膜を作製するのが最適であると考えられる。しかし、コールドスプレー法は、加工硬化を起こす金属材料を成膜する場合、気孔および亀裂などの内部欠陥を生じやすいことから、後熱処理を含めた皮膜組織の緻密化を検討する必要がある。

低温プラズマ窒化処理および浸炭処理に関しては、形成される過飽和に窒素または炭素が固溶した拡張オーステナイト(S相)の処理条件の最適化、および耐摩耗性と耐腐食性の改善効果に関して調べる。

また、電子後方散乱回折(EBSD)により S 相の結晶方位と粒度の測定、および球面収差補正機能付走査透過電子顕微鏡(STEM)により S 相の組織を調べることで、S 相の硬化機構の解明を試みる。

これらにより、低温プラズマ処理により耐

腐食性と耐摩耗性に優れた S 相を、ステンレス鋼溶射皮膜に形成できるようにする。

## 3. 研究の方法

コールドスプレー装置を使用して SUS316L 鋼溶射皮膜を作製した。なお、溶射ガスは窒素ガスまたはヘリウムガスを使用した。

低温プラズマ処理は、溶射皮膜表面の平滑化を目的として、最終 3 $\mu$ m のダイヤモンドペーストを用いて研磨した後に、低温プラズマ処理に供した。窒化処理は、圧力 633 Pa の N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 80:20 の混合ガス雰囲気中において、試料を陰極とする約 300 V の直流電源を印加してグロー放電を発生させ、試料温度 400℃から 450℃で 4h の窒化処理を行った。

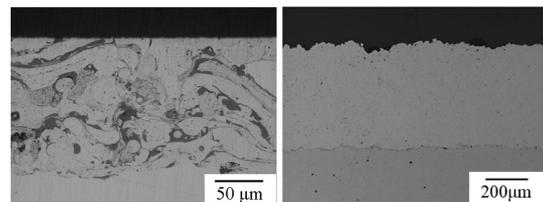
浸炭処理は CH<sub>4</sub>:Ar:H<sub>2</sub> = 5:50:45 の混合ガス雰囲気中で処理した。また、低温プラズマ窒化処理と浸炭処理の複合化処理は、最初に浸炭処理をしてから次に窒化処理をする連続処理と、浸炭処理と窒化処理を同時に行う同時処理の 2 種類を行った。

さらに、SUS316L 鋼皮膜を緻密化するため、半導体レーザ装置を用いて再溶融処理(レーザアニール)を施工した。

## 4. 研究成果

(1)コールドスプレーによる SUS316L 鋼溶射皮膜への拡張オーステナイト (S 相)の形成

図 1 にプラズマ溶射法とコールドスプレー法における SUS316L 鋼皮膜の断面組織の違いを示す。左側のプラズマ溶射法では、ラメラ状に色の濃い層が認められるが、これが酸化物層である。一方、右側のコールドスプレー法では酸化物層が認められず皮膜がほとんど酸化していないことがわかる。



プラズマ溶射皮膜

コールドスプレー皮膜

図 1 プラズマ溶射法とコールドスプレー法による SUS316L 鋼溶射皮膜の断面組織。

コールドスプレー法は、高速のガス量で溶射粒子を基材に吹き付けて成膜するため、大量の溶射ガスを消費する。熱伝導率の高いヘリウムガスが成膜には有利であるが、コストの観点から窒素ガスでの成膜を試みた。しかし、溶射条件をコントロールするだけでは、皮膜表面から基材にまで到達する貫通気孔を無くすことが出来なかった。そこで、後熱処理として半導体レーザを用いたアニール処理を行った。図 2 に示すように、レーザアニール処理をすることで、皮膜中の気孔およ

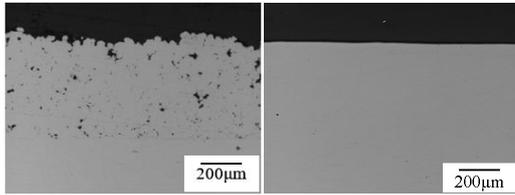


図2 レーザアニール処理前(左側)と処理後(右側)の SUS316L 鋼溶射皮膜の断面組織。

び亀裂が消失して、バルク材に近い組織になった。

図3に, As-sprayed 皮膜とレーザアニール処理した SUS316L 鋼皮膜に, 処理温度 450 でプラズマ窒化処理および浸炭処理した断面組織を示す。溶射皮膜の表面にコントラストの薄い相が認められるが, X 線回折によりそれぞれ窒素または炭素の固溶が認められ, 拡張オーステナイト(S 相)であることが確認された。

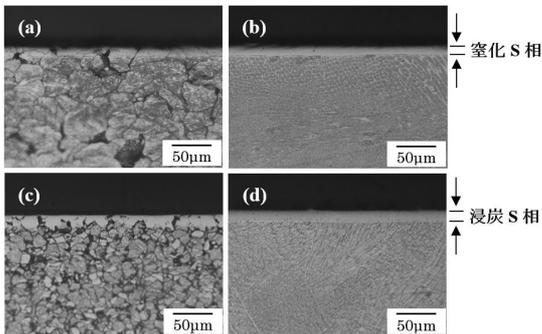


図3 処理温度 450 でプラズマ処理した SUS316L 鋼溶射皮膜の断面組織; (a) as-sprayed 皮膜の窒化処理, (b) レーザアニール皮膜の窒化処理, (c) as-sprayed 皮膜の浸炭処理, (d) レーザアニール皮膜の浸炭処理。

処理温度 450 で窒化処理した S 相の結晶方位を電子後方散乱回折 (EBSD) で観察した結果を図4に示す。コールドスプレーしたまま (as-sprayed) の SUS316L 鋼皮膜は, 未窒化の領域 (母相) において通常よく見られる様な結晶粒が認められなかった。これは, 固相状態の溶射粒子が塑性変形を伴って堆積しているため, 強い加工歪みが発生し方位解析に使用している菊池パターンが乱されたためであると考えられる。溶射皮膜の表面から深さ 10µm 程度までの領域に生成した S 相は, IQ 図のコントラスト像が暗いことから, 母相よりさらに強い歪みが生じていることが伺える。一方, レーザアニール処理した皮膜は, 溶融再結晶により粒径が数十 µm の結晶粒が母相に認められた。皮膜表面から深さ 10µm 程度の領域の S 相は, IQ 図のコントラストが暗く, また IPF 図においても強い歪みの存在を示唆する結果となっている。

400 で窒化処理した S 相の明視野 STEM 像

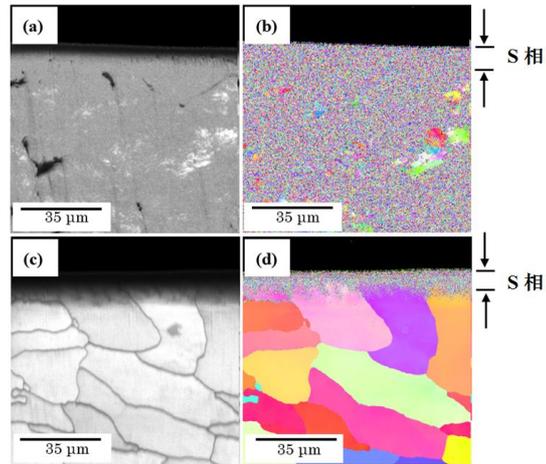


図4 処理温度 450 でプラズマ窒化処理した SUS316L 鋼溶射皮膜の EBSD 測定結果; (a) as-sprayed 皮膜の IQ 図, (b) as-sprayed 皮膜の IPF 図, (c) レーザアニール処理した皮膜の IQ 図, (d) レーザアニール処理した皮膜の IPF 図。

を図5に示す。S 相と母相の境界で STEM 像のコントラストが変化しているが, 特に化合物などの形成は認められなかった。

また, ナノインデーターを用いて S 相断面の硬さ分布を測定したが, 深さ方向に窒素または炭素の固溶量が減少するに伴い硬さの低下が認められたが, 化合物などの存在を伺わせるような結果は得られなかった。

すなわち, S 相の硬化機構はオーステナイト相に過飽和に窒素または炭素が固溶することで, 結晶に強度の歪みを生じることが主な要因であると推察された。

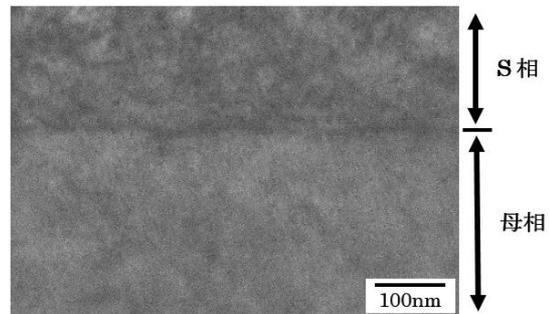


図5 処理温度 400 でプラズマ窒化処理したレーザアニール SUS316L 鋼溶射皮膜の明視野 STEM 像。

## (2) S 相の耐摩耗性および耐腐食性

コールドスプレーの溶射ガスにヘリウムガスを用いたところ, as-sprayed の状態でも気孔および亀裂など内部欠陥の少ない緻密な SUS316L 鋼皮膜が作製できた。この SUS316L 鋼皮膜に処理温度 400, 425 および 450 で, (a) 浸炭処理 4h, (b) 窒化処理 4h, (c) 浸炭処理 0.5h した後に窒化処理 3.5h, (d) 浸炭

処理 2h した後に窒化処理 2h, (e) 窒化処理と浸炭処理の同時処理 4h, これら 5 種類のプラズマ処理により S 相を形成した。

S 相の膜厚は, 複合処理である (c), (d) および (e) の S 相が, 単独処理の (b) 窒化処理より厚く, (a) 浸炭処理と同程度以上の膜厚が認められた。すなわち, 複合処理は S 相の厚膜化に効果が認められた。GDOES を用いて元素の深さ方向分布を調べたところ, 複合処理においてはオーステナイト中の拡散速度が窒素原子より炭素原子の方が速いため, 内部が炭素リッチ, 表面が窒素リッチの 2 層構造の S 相が形成して, トータルの S 相の膜厚が増加したと考えられる。

S 相表面のマイクロピッカース硬さを測定した。プラズマ処理前の SUS316L 鋼皮膜の硬さは 370HV であったが, 処理温度 425 でプラズマ処理をすると 1000HV 以上に硬化した。複合処理 (c), (d) および (e) の S 相は, 単独処理である (a) 浸炭処理および (b) 窒化処理の S 相より硬化しており, 複合処理が効果の高いことが認められた。また, 全ての処理温度において, (a) 浸炭処理は他の処理方法よりも硬さが低かった。

アルミナボールを用いた往復摺動摩擦試験では処理温度 425 と 450 の S 相がほぼ同程度の耐摩耗性があり, 処理温度 400 の S 相がそれらより劣ることが確認された。プラズマ処理の方法による比較では, (a) 浸炭処理が他の方法に比べ耐摩耗性が劣っていた。(b) 窒化処理, 複合処理である (c), (d) および (e) はほぼ同程度の耐摩耗性を示し, プラズマ処理前の SUS316L 鋼皮膜と比較すると, 10 倍程度の耐摩耗性の改善が認められた。

耐腐食性の評価は, 3.5wt.% の塩水溶液中で参照電極として Ag/AgCl を使用してアノード分極曲線を測定した。未処理の SUS316L 鋼溶射皮膜は, 電位が 0.2V 以上で不動態皮膜が破壊され孔食が起きるため, 腐食電流が大きく増加した。しかし, プラズマ処理を行った溶射皮膜の腐食電流は大きく低下して孔食は認められなかった。特に, (a) 浸炭処理および複合処理 (d) の浸炭処理 2h した後に窒化処理 2h 行った試料の腐食電流が少なく, 測定後の皮膜表面の変色の度合いも少ないなど, 耐腐食性の高い結果が得られた。

一方, プラズマ処理の温度による耐腐食性への影響は, 処理温度 400 の S 相が耐摩耗性は劣るが, 耐腐食性において最も優れた結果を示した。すなわち, 適用する用途によってプラズマ処理温度, および窒化処理と浸炭処理の方法の適切な選択が必要であることがわかった。

また, 今回のアノード分極曲線の測定に用いた SUS316L 鋼皮膜の基材は圧延鋼板 (SS400) であったが, 溶射皮膜の貫通気孔を介して基材の腐食などは認められなかったことから, SUS316L 鋼皮膜は緻密で環境遮断性が高く優れた防食性を有していると考えられる。

## 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 1 件)

Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda:  
“Formation of Expanded Austenite on a Cold-Sprayed AISI 316L Coating by Low-Temperature Plasma Nitriding”  
Journal of Thermal Spray Technology, 24(2015), 1399-1407.  
DOI: 10.1007/s11666-015-0278-3

[学会発表](計 9 件)

足立振一郎:平成 27 年 12 月 8 日 機能性コーティングフェア 2015 in 大阪「ステンレス溶射皮膜の開発と取り組み」, 大阪市

足立振一郎:平成 27 年 10 月 29 日 ものづくり技術シーズ発表会「溶射技術による金属材料の高機能化」, 和泉市

Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda:平成 27 年 9 月 24 日 7th Asian Thermal Spray Conference (ATSC2015)「Effect of Combined Plasma Carburizing and Nitriding on a Cold-Sprayed AISI 316L Coating」, Xi'an(China)

足立振一郎:平成 27 年 3 月 11 日 日本溶射学会関西支部平成 26 年度講演会「溶射皮膜の窒化処理による皮膜機能性向上に関する研究」, 大阪市

Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda:平成 26 年 11 月 24 日「Formation of Expanded Austenite on Cold-Sprayed AISI 316L Coating by Low-temperature Plasma Treatment」, Hyderabad(India)

足立振一郎, 上田順弘:平成 26 年 11 月 5 日 日本溶射学会第 100 回全国講演大会「コールドスプレー-SUS316L 溶射皮膜への低温窒化処理による S 相による耐摩耗性の改善」, 豊橋市

Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda:平成 26 年 2 月 6 日 8th International Conference on Reactive Plasmas/31st Symposium on Plasma Processing「Low-temperature Plasma Nitriding of Cold Sprayed AISI 316L Coating by Laser Remelting」, 福岡市

足立振一郎:平成 25 年 9 月 5 日 長野県溶射技術研究会 第 2 回研究会「ステンレス溶射皮膜の低温プラズマ窒化処理による耐摩耗性の改善」, 長野市

Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda:平成 25 年 8 月 27 日 The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2013)「Combined Plasma Carburizing and Nitriding of Sprayed AISI 316L Steel Coating for Improved Wear Resistance」, Jeju(Korea)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

足立 振一郎 (ADACHI Shinichiro)  
大阪府立産業技術総合研究所 主任研究員  
研究者番号 : 50359410

(2)研究分担者

上田 順弘 (UEDA Nobuhiro)  
大阪府立産業技術総合研究所 主任研究員  
研究者番号 : 90359365