

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04792

研究課題名(和文) セラミックス複合積層造形物への低温プラズマ処理によるS相の研究

研究課題名(英文) Investigation of S-phase on ceramics composite additive manufacturing by low-temperature plasma treatment

研究代表者

足立 振一郎 (Adachi, Shinichiro)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：50359410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： オーステナイト系ステンレス合金鋼とタングステンカーバイド粒子の複合材料による積層造形物の耐摩耗性および耐腐食性の改善を目的として、低温プラズマ窒素処理、浸炭処理および浸炭・窒素連続処理を検討した。その結果、ステンレス合金鋼部に窒素および炭素が過飽和に固溶した拡張オーステナイト相(S相)が形成し、表面硬さの向上および耐腐食性の改善が認められた。また、ステンレス合金鋼のニッケル、クロムおよびモリブデンの組成がS相の特性に及ぼす効果、および積層造形物に特有の金属組織がS相に及ぼす影響について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代のものづくりに対応するため、積層造形を導入する事例が増加しているが、最近は特に摩擦摩耗および腐食など過酷な環境下でも使用可能な材料の開発が求められている。ステンレス合金鋼/タングステンカーバイドの複合材料は有力な候補の1つであるが、さらなる特性改善が必要であった。本研究は、低温プラズマ表面処理の技術を利用することで、この複合材料の耐摩耗性と耐腐食性の両方の改善を実現した。さらに、ステンレス合金鋼の組成を低温プラズマ処理に最適化するのに必要な解明も行うなど、積層造形およびプラズマ表面処理の両方の技術の進歩に貢献できたと考えている。

研究成果の概要(英文)： Austenitic stainless steel alloy-based tungsten carbide composite materials were obtained using laser metal deposition. This research aimed to improve the wear and corrosion resistances of the composite materials by low-temperature plasma nitriding, carburizing and continuous nitriding after carburizing. In the result, the expanded austenite phase (known as S phase), which is a solid solution of excessive nitrogen or carbon dissolved in the fcc lattice, was formed on the stainless steel alloy parts in the composite materials. It is confirmed that the wear and corrosion resistances were improved due to the formation of the S phase. In addition, the effects of the composition of nickel, chromium, and molybdenum in stainless steel alloys on the properties of the S phase were examined, and the effects of metallurgical structure peculiar to laminated moldings on the S phase were investigated.

研究分野：プラズマ表面処理

キーワード：低温プラズマ窒素処理 低温プラズマ浸炭処理 レーザメタルデポジション オーステナイト系ステンレス鋼 タングステンカーバイド 耐摩耗 耐腐食

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

耐腐食性に優れたステンレス鋼をマトリックスとして、硬質なタングステンカーバイド粒子が分散している複合材料は、耐摩耗性と耐腐食性を併せ持つ高性能材料である。近年、摩擦摩耗や腐食など過酷な環境下で使用可能な積層造形物が求められており、レーザメタルデポジションで作製されるステンレス鋼/タングステンカーバイドの複合材料を積層造形に適用することが検討されている。この複合材料のステンレス鋼の部位は、レーザメタルデポジションのプロセス中に熱分解したタングステンカーバイドとステンレス鋼を構成する金属が反応することで、共晶炭化物が生成している。これによりタングステンカーバイドの部位だけでなく、ステンレス鋼部も高い硬度を有している。しかし、ステンレス鋼部の硬度は、セラミックスなどの硬質材料と比べて十分であると言えなく、用途によってはさらなる改善が必要であると考えられる。また、この共晶炭化物が生成することで、ステンレス鋼の不動態皮膜を形成する能力が低下し、耐腐食性が劣化する問題も存在する。そのため、ステンレス鋼/タングステンカーバイドの複合材料を過酷な環境下で使用できる造形物とするためには、耐摩耗性および耐腐食性の両方において改善が必要がある。

2. 研究の目的

オーステナイト系ステンレス鋼に対する処理温度 450℃以下で行う低温プラズマ窒化処理および浸炭処理は、ステンレス鋼表面に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相(S相)を形成することで、耐摩耗性を高めることができる。また、S相は窒化物や炭化物ではなく過飽和固溶体であるため、ステンレス鋼の不動態皮膜を劣化させず、むしろ耐孔食性能を高めることが知られている。そこで、本研究はレーザメタルデポジションを使用して作製したオーステナイト系ステンレス合金鋼とタングステンカーバイド粒子からなる複合材料に低温プラズマ窒化処理および浸炭処理を行うことで、ステンレス鋼部の耐摩耗性をセラミックス材料と同等にするとともに、耐腐食性を改善することに取り組んだ。また、ステンレス合金鋼の主要な金属成分であるニッケル、クロムおよびモリブデンについて、S相の特性とどのような相関関係にあるかを解明することで、S相に最適化された組成のステンレス合金鋼を開発することに取り組んだ。積層造形のプロセスにおいて造形物は繰り返し入熱に曝されるが、これにより金属組織が大きく変化する。そこで、この金属組織の変化がS相に及ぼす影響についても調べた。

3. 研究の方法

ステンレス鋼/タングステンカーバイドの複合材料をレーザメタルデポジションで作製した。その後、低温プラズマを用いた窒化処理、浸炭処理および浸炭・窒化連続処理を行い、この複合材料におけるS相の形成機構の解明およびS相の膜厚、硬度およびアノード分極電流密度を測定した。

S相に最適化されたステンレス合金鋼の開発に関しては、初めにオーステナイト系ステンレス鋼に含有されるニッケル、クロムおよびモリブデンの金属成分が及ぼす効果について、組成の異なるステンレス合金鋼をレーザメタルデポジションで作製し、これに低温プラズマ窒化処理を施して評価試験を行うことにより検討した。次に、タングステンカーバイドと複合化したステンレス合金鋼についても同様の検討を行い、複合材料中のステンレス合金鋼の組成の最適化を図ることとした。また、積層造形のプロセスによるステンレス合金鋼部の金属組織の変化に関しては、元素の分布などを調べた。

4. 研究成果

(1) ステンレス鋼/タングステンカーバイド複合材料への低温プラズマ窒化処理

図1に窒化処理後の断面組織写真を示す。ステンレス鋼部の表面に白い層が認められ、X線回折の結果からこの白い層は窒素を過飽和に固溶したS相であることが認められた。ステンレス合金鋼に添加されたタングステンカーバイドの一部は、レーザメタルデポジションのプロセス中に熱分解し、ステンレス鋼の金属成分と反応することで、 M_6C および $M_{12}C$ (M: Ni, Cr, Mo, Fe, W)の共晶炭化物を網目状に生成したが、炭化物だけでなく固溶炭素も多く存在すると思われる。窒化処理のプロセス中に、これらの固溶炭素が表面から固相拡散した窒素により内部方向へ押し出されることで、窒化層の下側に浸炭層を形成することが確認された。これにより複合材料におけるS相は、ステンレス鋼材のS相より厚膜化することが判明し、タングステンカーバイドを40 wt.%添加した複合材料を450℃で4時間の窒化処理をすることで、平均膜厚が約15 μmのS相が形成した。また、S相表面のピッカーズ硬度に関しては約1300 HVの高い値



図1 ステンレス鋼/タングステンカーバイド複合材料の窒化処理後の断面組織写真

約15 μmのS相が形成した。また、S相表面のピッカーズ硬度に関しては約1300 HVの高い値

が得られた。さらに、耐腐食性に関しても、塩水中におけるアノード分極測定の結果から窒化処理により向上することが認められた。

(2) ステンレス鋼/タングステンカーバイド複合材料への低温プラズマ浸炭処理と浸炭・窒化連続処理

浸炭処理および浸炭・窒化連続処理に関してもステンレス鋼部の表面に S 相の形成が認められた。タングステンカーバイドを 40 wt.% 添加した複合材料を 450 °C で 4 時間処理した S 相の平均膜厚は、浸炭処理および浸炭・窒化連続処理の間にほとんど差が無く約 15 μm であった。これらの膜厚は窒化処理の S 相とほぼ同じであった。同様に S 相表面のピッカース硬度に関しても、浸炭処理と浸炭・窒化連続処理の間に大きな差は無く、さらに窒化処理とも同じ約 1300 HV であった。耐腐食性に関しても浸炭処理および浸炭・窒化連続処理の両方で向上することが認められた。複合材料においては低温プラズマ処理に使用するガスの種類が異なっても S 相の特性がほぼ同じになる理由として、先の窒化処理の項でも述べたが複合材料中に多くの固溶炭素が存在するため、窒化処理においても浸炭層が形成されることに起因すると考えられる。

(3) 低温プラズマ窒化処理におけるステンレス合金鋼のニッケル、クロムおよびモリブデンの効果

SUS316L ステンレス鋼粉末をベース材料としてニッケル粉末、クロム粉末およびモリブデン粉末を添加したオーステナイト系ステンレス合金鋼をレーザーメタルデポジションで作製し、低温プラズマ窒化処理に供した。例えば、ニッケル粉末のみを添加した場合は、図 2 に示すようにニッケル量の増加に伴い S 相は膜厚化することが認められた。また、S 相表面のピッカース硬度は図 3 に示すように、未処理材が 205 HV から 255 HV であるのに対して、S 相が形成することで 1103 HV から 1288 HV へと大幅に増加することが認められた。一方、Ni 量が増加するにつれて硬さは低下する傾向が認められたが、これは図 4 に示す GDOES による窒素の深さ方向分布から、ニッケル量が増加するに従って表面付近の窒素量が若干低下しており、固溶窒素量が減少することで硬さが低下したためと考えられる。耐腐食性に関しては、塩水中におけるアノード分極測定から窒化処理により孔食が抑制されるなど、大きく向上することが認められた。ニッケル量の増加に伴い腐食電流密度が大きくなったが、アノード分極の測定後の表面状態に大きな違いは観察されなかった。

同様にクロムおよびモリブデンに関しても検討した結果、クロムおよびモリブデンは何れも組成が増加するにつれて S 相の膜厚が増加した。ステンレス合金鋼部の表面硬さに関しては、クロム量が増加すると低下し、モリブデンはほぼ変化しないとの結果が得られた。また、耐腐食性に関しては、クロム量が増加してもほとんど変化はなく、モリブデン量に関しては増加することで耐腐食性が向上する結果が得られている。

(4) 低温プラズマ窒化処理におけるステンレス合金鋼/タングステンカーバイド複合材料のニッケル、クロムおよびモリブデンの効果

ステンレス合金鋼/タングステンカーバイド複合材料において、ニッケル、クロムおよびモリブデンの組成およびタングステンカーバイドの添加量に関して検討した。また、窒化処理の温度(400 °C, 425 °C および 450 °C) が S 相に及ぼす影響についても調べた。各パラメータが S 相の膜厚に及ぼす効果を機械学習による標準化偏回帰係数を用いて比較したところ、窒化処理の温度による影響が最も大きく、ニッケル量が増加すると膜厚が低下する傾向が認められた。一方、S 相の表面硬さに関しては、窒化処理の温度による影響は少なく、合金成分の組成およびタングステンカーバイドの添加量が増加するにつれて硬くなる結果が得られた。今回の複合材料における S 相は窒素と炭素の固相拡散により形成するため、処理温度が高いほど拡散速度が速くなることで厚膜化すると考えられる。すなわち、合金組成の違いよりも処理温度による拡散速度の違いの方が、S 相の膜厚に大きく影響することが認められた。

反対に、S 相の表面硬さに関しては、処理温度による影響はわずかしが認められず、合金組成

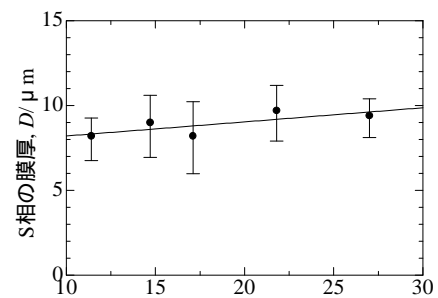


図 2 ステンレス合金鋼におけるニッケル量と S 相の膜厚の関係

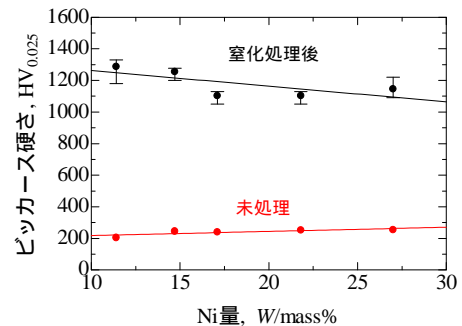


図 3 ステンレス合金鋼におけるニッケル量と S 相の硬さの関係

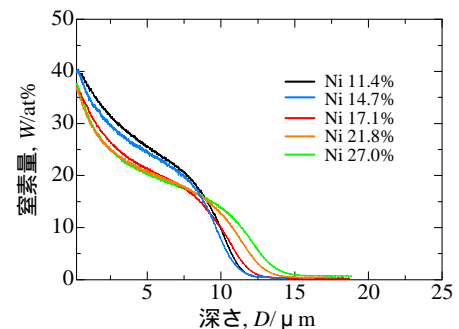


図 4 ステンレス合金鋼における窒素の深さ方向分布

およびタングステンカーバイドの添加量が増加するほど硬くなることが判明した。これらの結果は、共晶炭化物の生成がS相の硬さに影響することを示めていると考えられる。一方、耐腐食性に関しては、処理温度および複合材料の組成との間に明確な相関関係が認められなかったが、何れの複合材料においても窒化処理による耐腐食性の向上は認められた。

ステンレス合金鋼とステンレス合金鋼/タングステンカーバイド複合材料とでは、合金組成がS相に及ぼす効果が異なっていたが、これはタングステンカーバイドの熱分解による固溶炭素が浸炭層を形成することや、共晶炭化物の生成が主な原因であると考えられる。

(5) ステンレス合金鋼/タングステンカーバイド複合材料の積層造形物への低温プラズマ窒化処理

レーザメタルデポジションで5回の積層をしたステンレス合金鋼/タングステンカーバイド造形物を作製し(図5)、低温プラズマ窒化処理を処理温度425℃、処理時間4hで行った。この造形物の断面のステンレス合金鋼部の組成は、ニッケル14.3 wt.%, クロム17.1 wt.%, モリブデン1.4 wt.%およびW19.9 wt.%であった。SEM-EDXにより造形物の内部におけるニッケル、クロム、鉄およびタングステンの元素分布を調べたところ、図6に示すようにニッケルおよび鉄に比べてクロムとタングステンは局所的に分布していることが認められた。これはステンレス合金鋼の溶融・凝固および共晶炭化物の生成の結果このような分布がもたらされたと考えられる。図7に示す表面付近の断面組織写真からは白層であるS相が形成しており、合金金属が一様な分布をしていなくともS相が形成できることが認められた。



図5 ステンレス合金鋼/タングステンカーバイド積層造形物

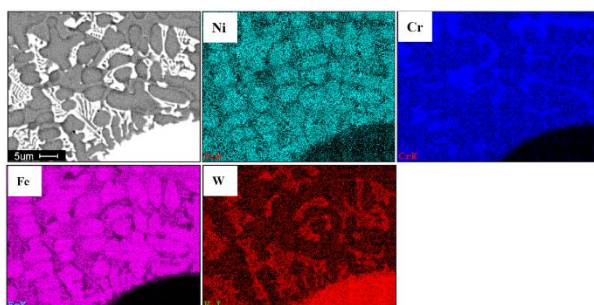


図6 ステンレス合金鋼/タングステンカーバイド積層造形物断面の元素分布像

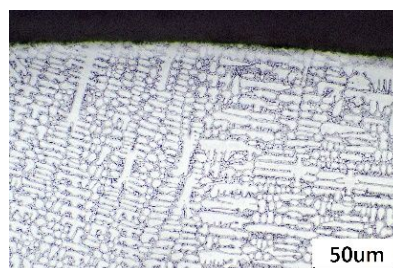


図7 ステンレス合金鋼/タングステンカーバイド積層造形物の窒化処理後の断面組織写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Adachi Shinichiro, Yamaguchi Takuto, Ueda Nobuhiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Formation and Properties of Nitrocarburizing S-Phase on AISI 316L Stainless Steel-Based WC Composite Layers by Low-Temperature Plasma Nitriding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 1538 ~ 1550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met11101538	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shinichiro Adachi, Motoo Egawa, Takuto Yamaguchi and Nobuhiro Ueda	4. 巻 10
2. 論文標題 Low-Temperature Plasma Nitriding for Austenitic Stainless Steel Layers with Various Nickel Contents Fabricated via Direct Laser Metal Deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 coatings	6. 最初と最後の頁 365-375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/coatings10040365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 足立振一郎, 山口拓人, 上田順弘
2. 発表標題 レーザクラッドWC/ステンレス鋼層への低温プラズマ窒化処理
3. 学会等名 日本溶射学会第113回全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 足立振一郎, 山口拓人, 上田順弘
2. 発表標題 レーザクラッドWC/ステンレス鋼層への低温プラズマ浸炭処理
3. 学会等名 日本溶射学会第114回全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 足立振一郎, 榮川元雄, 山口拓人, 上田順弘
2. 発表標題 溶射とレーザークラッドによるステンレス鋼への低温プラズマ窒化処理
3. 学会等名 日本溶射学会第112回全国講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Adachi, M. Egawa, T. Yamaguchi, H. Hagino, N. Ueda
2. 発表標題 Low-temperature plasma nitriding for austenitic stainless steel coatings fabricated by a direct laser metal deposition
3. 学会等名 The Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 足立振一郎, 榮川元雄, 山口拓人, 上田順弘
2. 発表標題 レーザークラッドステンレス鋼への低温プラズマ 窒化・浸炭処理におけるニッケルの影響
3. 学会等名 日本溶射学会第110回全国講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinichiro Adachi, Motoo Egawa, Takuto Yamaguchi, Nobuhiro Ueda
2. 発表標題 Low-temperature plasma nitriding and carburizing of high molybdenum stainless-steel with laser cladding
3. 学会等名 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山口 拓人 (Yamaguchi Takuto) (20530041)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任 研究員 (84431)	
研究分担者	榮川 元雄 (Egawa Motoo) (30359426)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主幹 研究員 (84431)	
研究分担者	萩野 秀樹 (Hagino Hideki) (90359422)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・総括 研究員 (84431)	
研究分担者	上田 順弘 (Ueda Nobuhiro) (90359365)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・研究 員 (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------