

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 17 日現在

機関番号：84415

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560737

研究課題名（和文）

プラズマ溶射と低温プラズマ窒化処理の複合化による高機能ステンレス皮膜の開発

研究課題名（英文）Development for high-performance plasma sprayed stainless steel coating by low-temperature plasma nitriding

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 その他部局等 研究員

研究者番号：50359410

研究成果の概要（和文）：プラズマ溶射したオーステナイト系ステンレス(SUS316L)溶射皮膜の耐摩耗性を改善するため、低温プラズマ窒化処理により窒素を過飽和に固溶した拡張オーステナイト(S相)について検討した。溶射粉末の粒径、プラズマトーチへの投入電力などプラズマ溶射条件を最適化することで、ステンレス鋼材の場合と同程度の膜厚を有するS相をSUS316L溶射皮膜に形成する技術を開発して、飛躍的な耐摩耗性の向上を達成した。さらに、低温プラズマ浸炭処理および浸炭処理と窒化処理の複合化処理についても検討を行い、S相の厚膜化および硬さ分布の改善などを達成した。

研究成果の概要（英文）：We examined low-temperature plasma nitriding in plasma sprayed SUS 316L coating to enhance wear resistance by forming an expanded austenite (known as S-phase) as supersaturated nitride. The S-phase on the sprayed coatings had almost same thickness as the one on bulk stainless steels when plasma spraying parameters, powder size and electrical power of the plasma torch, were optimized. In the result, the wear resistance of the nitrided SUS 316L coatings improved considerably. And more, low-temperature plasma carburizing and combined treatment of carburizing and nitriding were also examined to confirm thickening S-phase and improving distribution hardness.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22年度	800,000円	240,000円	1,040,000円
23年度	800,000円	240,000円	1,040,000円
24年度	600,000円	180,000円	780,000円
年度			
年度			
総計	2,200,000円	660,000円	2,860,000円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：プラズマ溶射，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，耐摩耗

## 1. 研究開始当初の背景

オーステナイト系ステンレス溶射皮膜の用途は、主に耐腐食性を目的としているが、耐摩耗性も同時に高めることが出来れば、機械部品の摩擦摩耗による欠損部の肉盛り補

修など、用途の拡大が期待できる。

オーステナイト系ステンレス鋼の耐摩耗性を改善する方法として窒化処理があるが、この処理はクロム窒化物が生成することで、固溶クロムの減少による耐腐食性の低下が

問題であった。

一方、低温プラズマ窒化処理は、従来の窒化処理より処理温度を低くすることで窒化物の生成を抑制し、S相と称される窒素を過飽和に固溶した拡張オーステナイトを形成することにより、耐摩耗性を向上させる。このS相を形成したステンレス鋼は、未処理のステンレス鋼と同等の耐腐食性があると報告されている。

そこで、オーステナイト系ステンレス溶射皮膜に低温プラズマ窒化処理および浸炭処理をすることで、表面にS相を形成して、耐摩耗性の改善を試みた。

## 2. 研究の目的

プラズマ溶射により成膜した SUS316L 溶射皮膜の組織は、バルク鋼材と異なり、酸化物および亀裂などの内部欠陥が含まれている。バルク鋼材における S 相と同程度の膜厚および耐摩耗性などの特性を有した S 相を、SUS316L 溶射皮膜に形成することを目的として、酸化物および内部欠陥が窒素の拡散に及ぼす影響を調べ、プラズマ溶射の条件および低温プラズマ処理条件の最適化を行った。

さらに、低温プラズマ浸炭処理、および低温プラズマ窒化処理と低温プラズマ浸炭処理の複合化を試み、S 相の厚膜化、および剥離しにくい機械的信頼性の高い S 相の形成を検討した。

## 3. 研究の方法

プラズマ溶射装置(株エアロプラズマ製 TA-7050)を使用して、SUS316L の溶射皮膜を作製した。基材は寸法 25 mm×55 mm 厚さ 5 mm の SUS316L 鋼板を用いた。アルミナグリッドによるブラスト処理で基材表面を粗面化した後、厚さ約 300 μm の SUS316L 溶射皮膜を成膜した。その後、皮膜表面を 3 μm のダイヤモンドペーストを用い研磨仕上げを施した。

低温プラズマ窒化処理は、プラズマイオン処理装置(富士電子工業(株) FECH-1N)を用い、ベルジャー内を油回転ポンプにより真空引きした。その後、ベルジャー内に N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 80 : 20 の混合ガスを流量 1.0 L/min でフローし、排気バルブを制御して圧力 667 Pa にした。試験片を陰極として約 300 V の直流電流を印加することでグロー放電を発生させ、基材温度を 623 K, 673 K, 723 K および 773 K、処理時間 4 h で処理を行った。

低温プラズマ浸炭処理は混合ガスに CH<sub>4</sub> : Ar : H<sub>2</sub> = 5 : 50 : 45 を使用した。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。

断面の組織観察、X線回折による結晶構造、

GDOES による元素の深さ方向分布を調べることで、S相の形成と窒素および炭素の拡散について調べた。S相の耐摩耗性に関しては、マイクロビッカース硬さ試験、断面のヌーブ硬さ分布、アルミナボールの往復摺動による摩擦摩耗試験などを行った。また、耐腐食性に関しては、電気化学測定により評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 低温プラズマ窒化処理および低温プラズマ浸炭処理

図 1 に低温プラズマ窒化処理の処理温度による X 線回折の結果を示す。623 K で処理した SUS316L 皮膜はオーステナイト相が残存しているが、673 K~723 K の処理温度の範囲ではオーステナイト相の (111) と (200) の回折ピークが低角度側にシフトしており、窒素の固溶による拡張オーステナイト(S相)の形成が認められた。773 K の処理温度では、Fe<sub>4</sub>N および CrN の窒化物が生成していることが認められた。すなわち、窒化処理温度としては 673 K または 723 K が適していることがわかった。

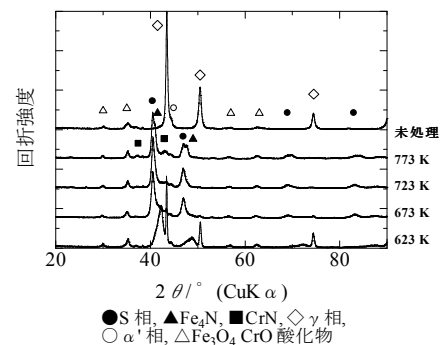


図 1 低温プラズマ窒化処理した SUS316L 溶射皮膜の処理温度による X 線回折の結果

S 相の膜厚は断面の組織観察から計測した。平均粒径 90 μm の溶射粉末と平均粒径 140 μm の溶射粉末では、概して 140 μm の溶射粉末を用いた皮膜の方が、S 相の膜厚は厚かった。また、プラズマ溶射の条件の一つであるトーチへの投入電力の影響を調べたところ、処理温度 673 K では投入電力 31.5 kW および 42 kW が平均膜厚 6.5 μm であり、21 kW の平均膜厚 3.7 μm よりも S 相が厚かった。

溶射条件により S 相の膜厚が変化する理由として、SUS316L 溶射皮膜に含まれる酸化物および内部欠陥が影響していると考えられる。投入電力を高くすることで、プラズマジェットの高くなり、溶射材料は溶融度が高くなって、亀裂などの欠陥が減少した。しかし、プラズマジェットの高くなることで、溶融粒子の酸化する割合も高くなっ

た. 溶射皮膜中の酸素量を EDX で調べたところ, 投入電力 42 kW の溶射皮膜は約 6 mass% であり, 21 kW および 31.5 kW の約 2 倍であった.

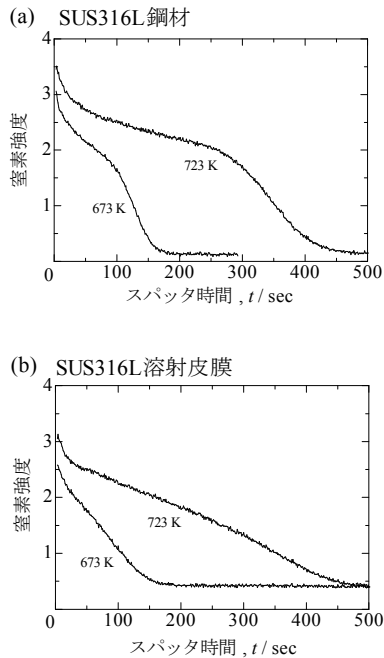


図 2 処理温度 673 K および 723 K で低温プラズマ窒化処理した窒素の深さ方向分布; (a) SUS316L 鋼材, (b) SUS316L 溶射皮膜

次に GDOES で窒素の深さ方向分布を調べた結果を図 2 に示す. (a) は SUS316L 鋼材に低温プラズマ窒化処理を施した S 相の分析結果である. 表面から窒素量が減少しているが, ある深さで窒素量がほぼ一定になっている. これは, 固溶クロムによる窒素の固着が原因とされている.

一方, (b) に示す SUS316L 溶射皮膜では Fick の法則を用いて窒素の拡散のシミュレーションを行ったところ, 処理温度 673 K では窒素の固着は認められず, 723 K では若干の窒素が固着していることが認められた.

SUS316L の鋼材と溶射皮膜で S 相における窒素の深さ方向分布が異なる理由として, 溶射皮膜には固溶酸素が多く含まれており, この固溶酸素が固溶クロムに固着していたため, 窒素が固着されにくかったと推察される.

これらの結果から, 低温プラズマ窒化処理に適した SUS316L 溶射皮膜の作製条件は, 溶射材料の粒径が平均  $140 \mu\text{m}$ , プラズマトーチへの投入電力が 31.5 kW が最適であるとの結論に至った. また, 窒化処理温度は 673 K または 723 K が適していることもわかった.

次に, 低温プラズマ浸炭処理について述べ

る. 浸炭処理温度による X 線回折の結果を図 3 に示す. 窒化処理では 623 K でオーステナイト相の残留が顕著に認められたが, 浸炭処理では 623 K で処理した場合でもオーステナイト相の残留はわずかであり, S 相が多く生成していた. また, 処理温度 773 K では, 断面組織観察から窒化処理で窒化物の生成が顕著に認められたが, 浸炭処理は炭化物の生成が僅かであった. 一方, S 相の平均膜厚に関しては, 処理温度 623 K が  $3 \mu\text{m}$ , 673 K が  $6.8 \mu\text{m}$ , 723 K が  $12 \mu\text{m}$ , 773 K が  $22 \mu\text{m}$  であり, これらは SUS316L の鋼材を低温プラズマ浸炭処理した場合とほぼ同じ膜厚であった.

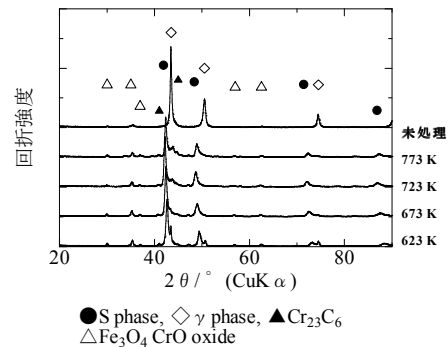


図 3 低温プラズマ浸炭処理した SUS316L 溶射皮膜の処理温度による X 線回折の結果

(2) S 相の耐摩性耗

図 4 に窒化処理と浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜のビッカース硬さと比摩耗量を示す. ビッカース硬さは荷重 0.098 N で皮膜表面から試験した. 比摩耗量は往復摺動摩擦摩耗試験機により相手材に  $\phi 4.76 \text{ mm}$  のアルミナボールを用い, 荷重 1.96 N, 摺動速度  $20 \text{ mm/s}$ , 摺動距離  $144 \text{ m}$  で測定した.

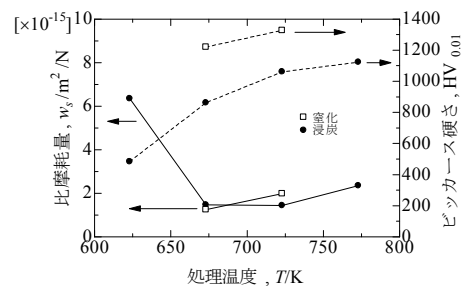


図 4 低温プラズマ窒化処理と浸炭処理した SUS316L 溶射皮膜の処理温度による比摩耗量とビッカース硬さ

S 相の硬さは, 1000 HV 以上の硬さが認められ, 窒化処理による方が浸炭処理よりも  $200 \sim 300 \text{ HV}$  ほど硬かった. 未処理の SUS316L

溶射皮膜が 320 HV であったことから、低温プラズマ処理により表面が大きく硬化することが認められた。また、摩擦摩耗試験による比摩耗量に関しては、未処理の SUS316L 溶射皮膜が  $9.1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{N}$  であったが、処理温度 673 K 以上の低温プラズマ処理をすると比摩耗量が  $1-3 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{N}$  に大きく低下することが認められた。

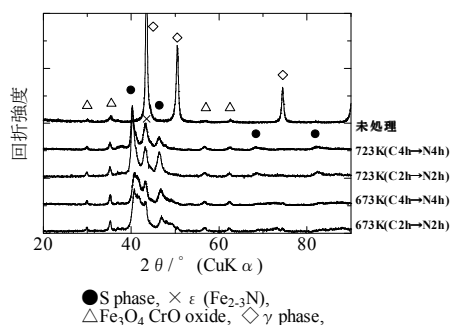


図 5 低温プラズマ浸炭処理と窒化処理の複合化処理による SUS316L 溶射皮膜の X 線回折の結果

(3) 低温プラズマ浸炭処理と低温プラズマ窒化処理の複合化処理

複合化処理は以下に示す処理方法で行った。

処理① (C 2h→N 2h): 浸炭処理を 2 時間した後に窒化処理を 2 時間。

処理② (C 4h→N 4h): 浸炭処理を 4 時間した後に窒化処理を 4 時間。

処理③ (C 0.5h→N 3.5h): 浸炭処理を 0.5 時間した後に窒化処理を 3.5 時間。

処理④ ((C+N) 4h): 浸炭処理と窒化処理を同時に 4 時間。

処理①および処理②をした SUS316L 溶射皮膜の X 線回折の結果を図 5 に示す。何れの試料においても、S 相の他に  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) の窒化物が認められた。処理温度 723 K の方が 673 K よりも  $\epsilon$  相のピークが顕著に認められた。各処理の時間が 2 時間の処理①と 4 時間の処理②では、回折ピークに顕著な差は認められなかった。

S 相の膜厚は 673 K で窒化処理のみ 4 h した場合が  $6.5 \mu\text{m}$ 、浸炭処理のみ 4 h した場合が  $6.8 \mu\text{m}$  であるが、処理①の場合は  $5.4 \mu\text{m}$  であった。すなわち、処理①の複合化処理では窒化および浸炭の単独処理と比較して S 相の厚膜化は認められなかった。これは、GDOES で元素の深さ方向を調べたところ、炭素元素が窒素元素により押し込まれて溶射皮膜の内部に高濃度で存在する部位が生じ、窒素の拡散障壁になるためであることを

見出した。

そこで、処理③の浸炭処理を 0.5 h した後に窒化処理を 3.5 h したところ、処理温度 673 K では厚さ  $8 \mu\text{m}$  の S 相を形成することが出来た。また、処理④の浸炭と窒化を同時に行った場合は、処理温度 673 K では S 相の厚膜化は認められなかったが、処理温度 723 K では窒化処理および浸炭処理の単独処理より S 相の厚膜化が認められた。

複合化処理による S 相の硬さはビッカース硬さ 1100~1300 HV であり、摩擦摩耗試験における比摩耗量は未処理の皮膜に比べて 1/100 程度に減少していることが認められた。

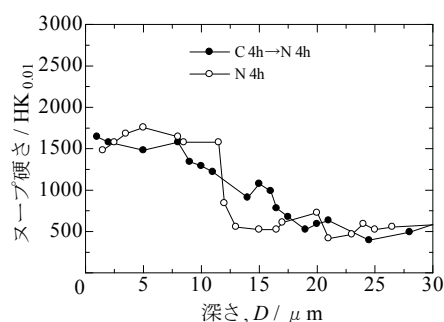


図 6 低温プラズマ浸炭処理と窒化処理の複合化処理による SUS316L 溶射皮膜のヌープ硬さ分布

図 6 に処理②を処理温度 723 K で行い、断面のヌープ硬さ分布を荷重 0.098 N で測定した結果を示す。窒化処理 4 h (N 4h) のみでは深さ  $12 \mu\text{m}$  付近で硬さが急激に低下しているが、浸炭処理と窒化処理を複合化した処理②では表面から内部に向かってほぼ一様に硬さが低下していた。このように複合化処理は内部の硬さ分布が急激に低下するのを抑制する効果が認められた。

(4) 耐腐食性の評価

耐腐食性の評価はポテンショスタット (北斗電工製 HV-5000) を使用して、参照電極に Ag/AgCl、対極に白金を用い、電位走査速度  $20 \text{mV}/\text{min}$  でアノード分極を測定した。なお、試験溶液には液温 303 K の窒素ガスで脱気した 3.5 mass% の NaCl 溶液を用いた。

処理温度 723 K で浸炭処理した SUS316L 溶射皮膜は、図 7 に示すように未処理の SUS316L 溶射皮膜とほぼ同程度の電流密度であった。しかし、バルク材の SUS316L 鋼材と比較すると、SUS316L 溶射皮膜は耐腐食性が劣っていることがわかった。溶射皮膜自体の耐腐食性の改善が今後の課題である。

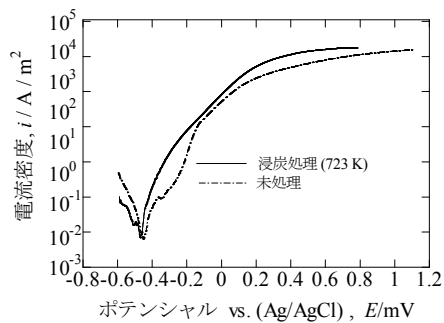


図7 低温プラズマ浸炭処理した SUS316L 溶射皮膜と未処理皮膜のアノード分極曲線

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda: “Surface Hardness Improvement of Plasma-Sprayed AISI 316L Stainless Steel Coating by Low-Temperature Plasma Carburizing” *Advanced Powder Technology*, 査読有り, in press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ap.t.2012.12.011>

② Shinichiro Adachi, Nobuhiro Ueda: “Formation of S-phase layer on plasma sprayed AISI 316L stainless steel coating by plasma nitriding at low temperature” *Thin Solid Films*, 査読有り, 523 (2012), 11-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.062>

[学会発表] (計9件)

① 足立振一郎, 上田順弘: “Combined Low Temperature Plasma Carburizing and Nitriding of Plasma Sprayed Austenitic Stainless Steel Coating” ATSC2012, 平成24年11月26日, Tsukuba

② 足立振一郎, 上田順弘: “Surface Hardness Improvement of Plasma Sprayed AISI 316L Stainless Steel Coating by Low Temperature Plasma Carburizing” ICCI2012, 平成24年9月3日, Kurashiki

③ 足立振一郎, 上田順弘: 「SUS316L 溶射皮膜への複合低温プラズマ処理」日本溶射学会第95回全国講演大会, 平成24年6月19日, 広島市

④ 足立振一郎, 上田順弘: 「溶射技術による金属表面改質」府市連携セミナー, 平成24年2月7日, 大阪市

⑤ 足立振一郎, 上田順弘: 「ステンレス溶射皮膜への低温プラズマ浸炭処理による表面硬さの改善」日本溶射学会第94回全国講演

大会, 平成23年11月14日, 名古屋市

⑥ 足立振一郎, 上田順弘: 「SUS316L 溶射皮膜の低温プラズマ浸炭処理によるS相の形成」日本金属学会第149回講演大会, 平成23年11月7日, 宜野湾市

⑦ 足立振一郎, 上田順弘: 「Formation of S-phase Layer on Plasma Sprayed AISI316L Stainless Steel Coating by Plasma Nitriding at Low-temperature」第24回プラズマ材料科学シンポジウム, 平成23年7月20日, 吹田市

⑧ 足立振一郎, 上田順弘: 「ステンレス溶射皮膜への低温窒化処理によるS相の厚膜化の検討」日本溶射学会第93回全国講演大会, 平成23年6月6日, 大阪市

⑨ 足立振一郎, 上田順弘: 「ステンレス溶射皮膜への低温プラズマ窒化処理の検討」日本溶射協会第92回全国講演大会, 平成22年11月29日, 川崎市

## 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 その他部局  
等 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 その他部局  
等 研究員  
研究者番号: 90359365