

SUS316L 溶射皮膜への低温プラズマ処理

Low-Temperature Plasma Treatment of Sprayed SUS 316L Coating

足立 振一郎* 上田 順弘*

Shinichiro Adachi Nobuhiro Ueda

(2013年7月2日 受理)

キーワード: プラズマ浸炭, プラズマ窒化, プラズマ溶射, 表面処理, オーステナイト系ステンレス鋼, 摩擦摩耗

1. はじめに

近年, 生産コストの低減および廃棄物削減のため, 機械部品や金型など生産設備の長寿命化が求められている. 長期の使用による摩耗などが原因で損耗した部分を, 肉盛り溶接や溶射による肉盛りで補修することが増加しており, 耐摩耗性と耐腐食性を兼ね備えた溶射皮膜が求められている.

現在, 耐摩耗用として一般的によく用いられている溶射皮膜は, WC-Coなどのサーメット皮膜, およびアルミナ, クロミア, チタニアなどの酸化物系セラミックス皮膜がある. しかし, サーメット皮膜はタングステンなどのレアメタルを使用しており, 材料の入手が困難になりつつある. また, セラミックス皮膜は金属溶射皮膜に比べて靱性が劣っており, 皮膜の剥離などが起こりやすく, 高い応力が付加される用途に適用することが難しい.

オーステナイト系ステンレス鋼の溶射皮膜は, 鉄鋼材料と親和性が高く, 耐腐食性に優れていることから, 肉盛り補修に使用されている. しかし, その表面硬さはビッカース硬さで約 300 HV 程度であり硬質ではないため, 厳しい摩耗環境下では長期間使用できないことが問題であった.

そこで, ステンレス溶射皮膜の表面硬さを向上することができれば, 肉盛り補修により装置の使用寿命を従来よりも長期化できるようになり, サーメット溶射

皮膜およびセラミックス溶射皮膜の代替皮膜として用途の拡大が期待できる. また, 環境問題から硬質クロムめっきの代替皮膜としてサーメットなど溶射皮膜の適用事例が増加しているが, ステンレス溶射皮膜での代替が可能になると考えられる.

オーステナイト系ステンレス鋼の表面を硬化する方法として, 773 K 以下の低温で処理を行う低温窒化処理が報告されている^{1,2)}. 通常の窒化処理は 500 °C から 600 °C 程度の温度で処理しているが, クロム窒化物の形成により鋼中の固溶クロムが減少して, ステンレス鋼の耐腐食性が著しく低下する課題があった. 低温窒化処理は, 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表面に形成して硬化する方法であり, クロム窒化物が生成しにくいことから, 耐腐食性の低下を抑制できる画期的な処理方法として注目されている.

この方法は, 窒化処理だけでなく浸炭処理にも適用が可能である. 浸炭処理の場合は, クロム炭化物の生成を抑制して耐腐食性の低下を防ぐことが既に報告されており^{3,4)}, 窒化処理と同様にオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化方法として期待されている.

我々はプラズマ溶射した SUS316L 溶射皮膜に低温プラズマ窒化処理を試み, 673 K から 723 K の温度範囲で S 相を形成することに成功した⁵⁾. SUS316L 溶射皮膜のビッカース硬さは約 300 HV であったが, 低温プラズマ窒化処理をすると 1000 HV 以上に硬化するなど, 表面硬さの改善に高い効果が認められた.

研究を進めたところ, 溶射皮膜とバルク材のステン

* 金属表面処理科

レス鋼材との違いも明らかにできた。プラズマ溶射によるステンレス皮膜は、溶融した粉末粒子が堆積して形成しているため、酸化物が皮膜に含まれており、気孔および亀裂など内部欠陥も存在するなど、バルク材とは大きく異なった組織をしている。そのため、窒素の拡散挙動は、溶射皮膜とバルク材で大きな違いが認められた。

本報告ではプラズマ溶射した SUS316L 溶射皮膜に低温プラズマ浸炭処理を行い、S 相の形成、皮膜の硬さ測定、摩擦摩耗試験、および電気化学測定などの特性評価試験を行った結果について報告する。また、その結果を低温プラズマ窒化処理の結果とも比較した。

2. 低温プラズマ浸炭処理

ステンレス溶射皮膜の作製には、溶射材料として山陽特殊製鋼製の SUS316L 粉末を用いた。基材には寸法 25 mm×55 mm 厚さ 5 mm の SUS316L 鋼板を用い、プラズマ溶射装置 (株)エアロプラズマ製 TA-7050) を使用して、厚さ約 300 μm の溶射皮膜を形成した。

溶射したままの皮膜表面は、溶融粒子の積層に伴う凹凸があり、酸化皮膜で覆われている。表面に酸化皮膜があると、浸炭処理を行っても、酸化皮膜が炭素の拡散障壁となり、S 相は形成しない。そこで、溶射皮膜表面の酸化皮膜を除去して平滑化するため、最終 3 μm のダイヤモンドペーストにより、表面の研磨仕上げを行った。

低温浸炭処理には、主にガス浸炭およびプラズマ浸炭の 2 つの方法がある。ガス浸炭は浸炭性雰囲気にした加熱炉の中で処理する方法であり、比較的簡単な設

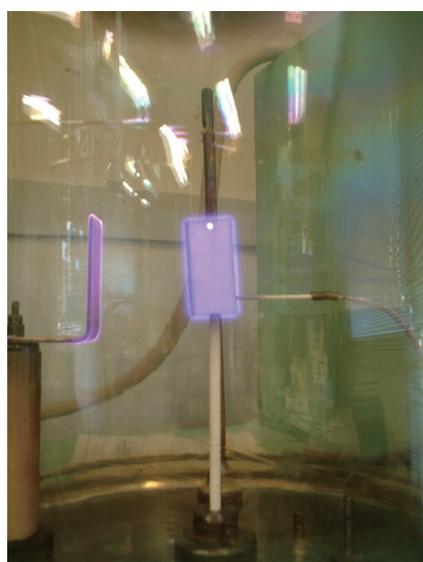


図 1 低温プラズマ処理の外観図

備で浸炭処理ができるが、ステンレス鋼を処理する場合は表面の酸化皮膜 (不動態皮膜) を破壊するため、フッ素ガスなどを導入する必要がある。一方、プラズマ浸炭は、試料に直流電流を印加してグロー放電を発生させ、導入した炭化水素ガスをイオン化することで炭素をステンレス鋼へ侵入・拡散させる。同時に、水素ガスによる還元効果とアルゴンイオンによるスパッタリング効果により、表面をエッチングして酸化皮膜を除去できる。すなわち、ガス浸炭と異なり、プラズマ浸炭は酸化皮膜を除去するための特別な処理が必要ない。そこで、本研究ではプラズマ浸炭処理装置を用いて浸炭処理を行った。

プラズマ浸炭処理は、富士電子工業(株)の FECH-1N を用いた。ベルジャー内を油回転ポンプにより真空引きして、ベルジャー内に $\text{CH}_4:\text{Ar}:\text{H}_2=5:50:45$ 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。図 1 に示すように、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た。試料の温度は、623 K、673 K、723 K および 773 K として、処理時間は 4 h で浸炭処理を行った。なお、プラズマ窒化処理には $\text{N}_2:\text{H}_2=80:20$ の混合ガスを用いた。

3. 拡張オーステナイト (S 相)

3.1 X 線回折

図 2 に 623 K から 773 K の温度でプラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜の X 線回折の結果を示す。溶射したままの SUS316L 溶射皮膜には、オーステナイト相のピークの外に Fe_3O_4 、 CrO などの酸化物が含まれていた。これは大気中で溶射したため、溶射中に大気酸素と溶融した SUS316L 粒子が反応して生成

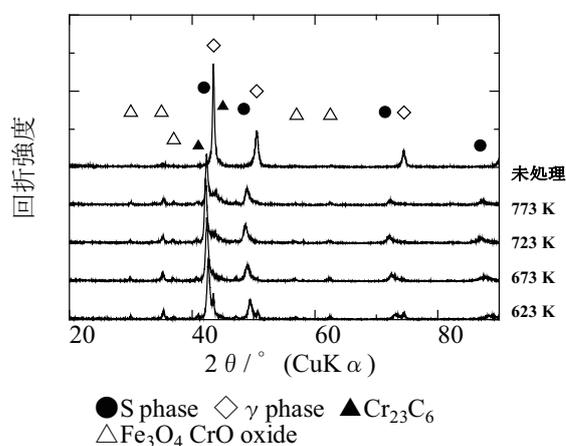


図 2 低温プラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜の X 線回折の結果

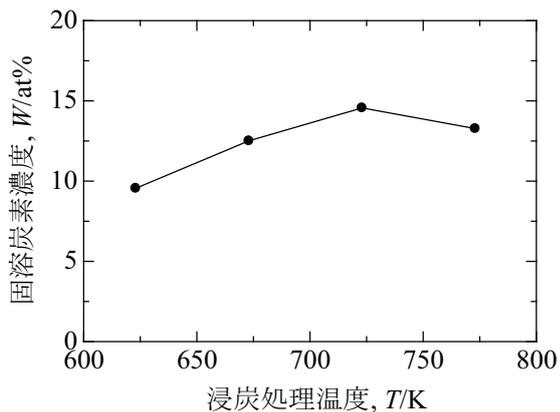


図3 浸炭処理温度と固溶炭素濃度の関係

したことによる。浸炭処理をした試料は、未処理の溶射皮膜に比べて、オーステナイト相の $\gamma(111)$ と $\gamma(200)$ の回折ピークが低角度側へとシフトしている。これは、炭素がオーステナイト相に固溶することで、FCCの結晶構造が膨張して、回折ピークが低角度側にシフトしたためである。図中の●は典型的なS相の回折ピークであり、SUS316L溶射皮膜にS相が生成したことを示している。

これらのオーステナイト相のピークシフトから固溶炭素濃度を下記の式を用いて算出した⁹⁾。

$$a_{\gamma c} = a_{\gamma} + AC_c$$

ここで、 $a_{\gamma c}$ はS相の格子状数、 a_{γ} は未処理皮膜におけるオーステナイトの格子定数、 A はVegard's定数(0.0078 Å per at.%)であり、 C_c は炭素濃度である。

図3に浸炭処理温度と固溶炭素濃度の関係を示す。固溶炭素濃度は10 at% ~ 15 at%であり、処理温度が高いほど固溶炭素濃度も高くなるが、723 Kで最大となり、773 Kでは固溶炭素濃度が減少していた。処理温度623 Kおよび673 Kで浸炭した試料は、図2のX線回折において炭化物が認められなかった。一方、723 Kおよび773 Kで浸炭処理を行った試料は、 $Cr_{23}C_6$ の回折ピークが若干認められた。固溶炭素濃度が減少した理由として、炭化物が析出したことで、オーステナイト相中の固溶炭素濃度が低下したためと考えられる。

図4に示す窒化処理のX線回折の結果を示す。浸炭処理と比較すると、窒化処理の方がオーステナイト相の回折ピークが全体的に低角度側へシフトしている。このピークシフトから算出した固溶窒素濃度は、処理温度673 Kおよび723 Kにおいて約35 at%であった。すなわち、浸炭処理は窒化処理より固溶元素濃度がおおよそ半分程度と少ないことがわかった。

浸炭処理したSUS316L溶射皮膜の断面の組織写真

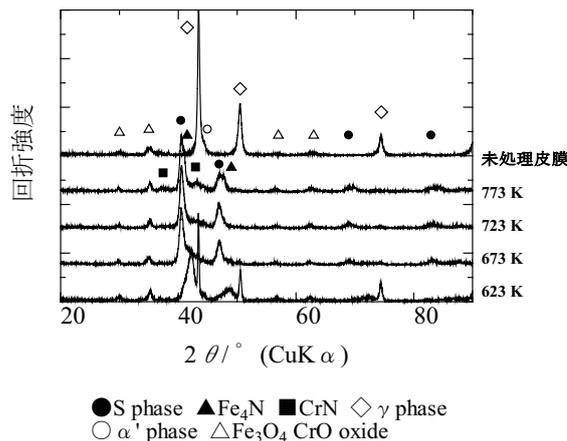


図4 低温プラズマ窒化処理をしたSUS316L溶射皮膜のX線回折の結果

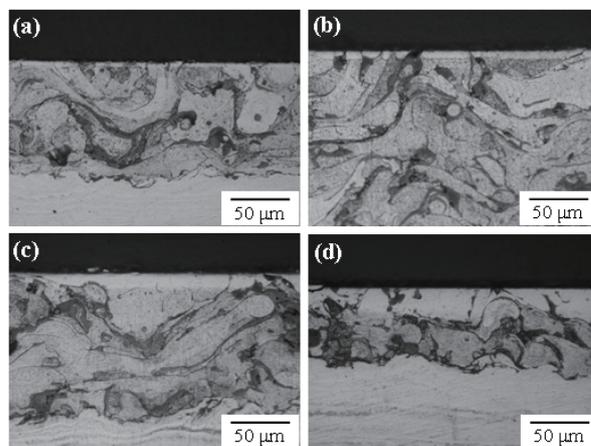


図5 低温プラズマ浸炭処理をしたSUS316L溶射皮膜の断面組織写真 (a) 623 K (b) 673 K (c) 723 K (d) 773 K

を図5に示す。マーブル試液(HCl: 20 ml, H₂O: 20 ml, CuSO₄: 4 g)でエッチングしたところ、SUS316L溶射皮膜の表面にコントラストの薄い部分が認められる。これがS相の領域に相当する。

窒化処理をしたSUS316L溶射皮膜の断面組織写真を図6に示す。処理温度773 Kでは窒素が拡散した領域が黒くなっており、窒化物が顕著に形成したことを示している。

一方、浸炭処理は773 Kの処理温度でも図5の断面組織写真において浸炭層が黒くならず、それほど多くの炭化物が形成しなかった。これは、浸炭処理のS相の固溶元素濃度が窒化処理より少ないことに起因している。

図7に図5の断面組織写真から計測した浸炭処理温度と浸炭層の厚さの関係を示す。処理温度が高くなるにつれてS相の厚さは厚くなった。

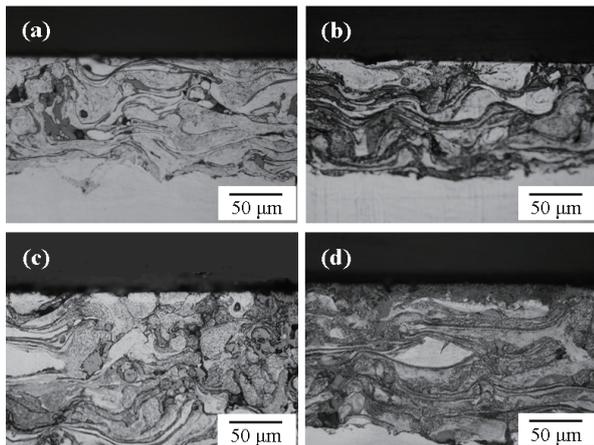


図6 低温プラズマ窒化処理をした SUS316L 溶射皮膜の断面組織写真
(a) 623 K (b) 673 K (c) 723 K (d) 773 K

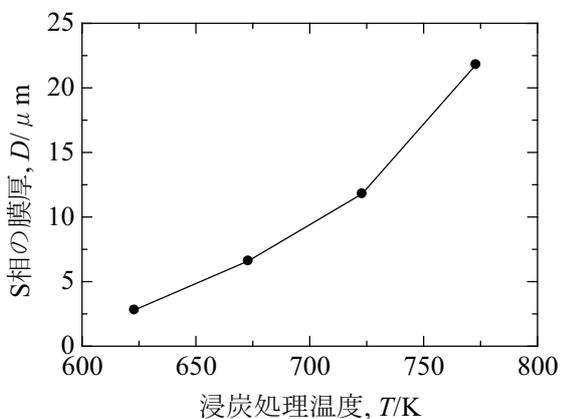


図7 低温プラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜の S 相の膜厚

以上のことから、固溶元素濃度は浸炭の方が窒化より少ないことが、また浸炭処理は処理温度 623 K から 773 K の温度範囲で S 相が形成できることがわかった。

3.2 S 相の耐摩耗性

S 相の硬さを皮膜表面からマイクロビッカース硬さ計を用いて試験力 0.098 N で測定した。未処理の溶射皮膜の硬さは約 320 HV であったが、図 8 に示すように処理温度が高くなるにつれて、表面硬さが高くなり、最大 1100 HV まで硬化した。浸炭処理温度が高いほど硬くなった理由として、X 線回折の結果から固溶炭素濃度が増加したことが、および Cr₂₃C₆ の炭化物が析出したことが考えられる。

耐摩耗性は直径 φ4.76 mm のアルミナボールを用いて、すべり速度 20 mm/s、すべり距離 144 m、荷重 1.96 N の往復摺動摩擦により評価した。測定した比摩耗量および摩擦係数を図 9 に示す。処理温度 673 K 以上では、比摩耗量の低下が認められた。摩擦係数に関しては、処理温度による違いが特に認められなかった。未

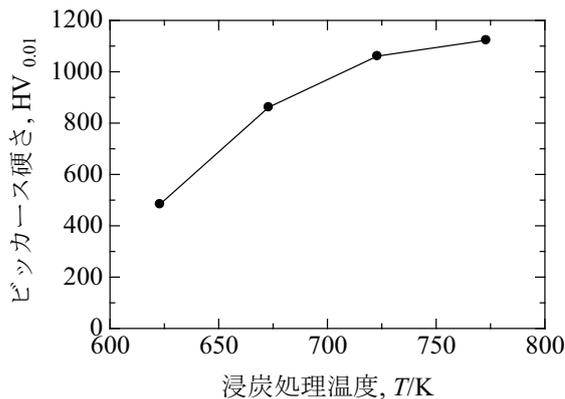


図8 低温プラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜のビッカース硬さ

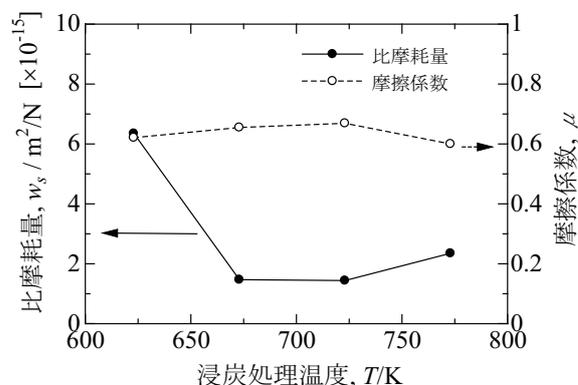


図9 低温プラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜の比摩耗量と摩擦係数

処理の SUS316L 溶射皮膜と比較すると、未処理皮膜は比摩耗量が $9.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$ であるのに対し、浸炭処理をした皮膜は比摩耗量が $1 \sim 2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ と、浸炭処理により約 1/100 ほど比摩耗量が低下した。したがって、低温プラズマ浸炭処理は SUS316L 溶射皮膜の耐摩耗性を約 100 倍向上させる、有効な処理方法であることが認められた。

窒化処理による SUS316L 溶射皮膜のビッカース硬さは、処理温度 723 K において約 1300 HV と浸炭処理より若干硬かった。一方、比摩耗量は浸炭処理とほぼ同じ値であった。浸炭処理は窒化処理より固溶元素濃度が少なく、ビッカース硬さも若干低いが、耐摩耗性に関してはほとんど差のないことが認められた。

3.3 S 相の硬さ分布

773 K で浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜のグロー放電発光分光分析装置 (GDOES) による深さ方向の炭素の分布、および S 相断面のヌープ硬さ分布の結果を図 10 に示す。

図 7 の組織観察による S 相の厚さは 20 μm であったが、炭素の深さ方向分布からは 30 μm 程度まで炭素が拡散していることがわかる。このことは、S 相が形

成されるには、炭素の固溶濃度が閾値を超える必要があることを示している。

一方、断面のヌーブ硬さ試験においては、表面から約 9 μm の深さまで 1000 HK 以上の硬さを示した。それより内部方向へ行くにつれて硬さは大きく低下した。このことから、S 相の硬化している領域は S 相の厚さのおよそ半分の 10 μm 程度であることがわかった。

3.4 S 相の耐腐食性

耐腐食性の評価を電気化学測定で行った。測定装置として参照電極に Ag/AgCl, 対極に白金を用いたポテンショスタットを使用して、電位走査速度 20 mV/min で分極測定した。試験溶液には窒素ガスで 1800 s 脱気した 3.5 mass% の NaCl 溶液を用い、液温は 303 K とした。試料に -0.7 V の電位を 600 s 間印加してから、600 s 放置した後に分極測定をした。測定結果を図 11 に示す。723 K で浸炭処理した SUS316L 溶射皮膜と未処理の溶射皮膜を比較すると、浸炭処理した溶射皮膜は電流密度がわずかに高いが大きな差異はなかった。S 相を形成した SUS316L 溶射皮膜の耐腐食性は、未処理の SUS316L 溶射皮膜とほぼ同程度であると判段される。

4. まとめ

低温プラズマ浸炭処理により SUS316L 溶射皮膜には、炭素の過飽和固溶体である S 相が形成されることを確認した、また、処理温度が 723 K 以上では、ビッカース硬さ 1000 HV 以上に表面が硬化して、耐摩耗性が 100 倍ほど向上することもわかった。さらに、浸炭処理により SUS316L 溶射皮膜の耐腐食性はほとんど低下しないなど、浸炭処理が優れた表面硬化処理方法であることを確認した。

なお、プラズマ浸炭処理は固溶元素濃度がプラズマ窒化処理のおよそ半分程度であるが、耐摩耗性は窒化処理とほぼ同程度であった。

低温プラズマ浸炭処理を施した SUS316L 溶射皮膜は、耐摩耗性と耐腐食性を兼ね備えた溶射皮膜として、肉盛り溶射皮膜および硬質クロムめっきの代替皮膜と

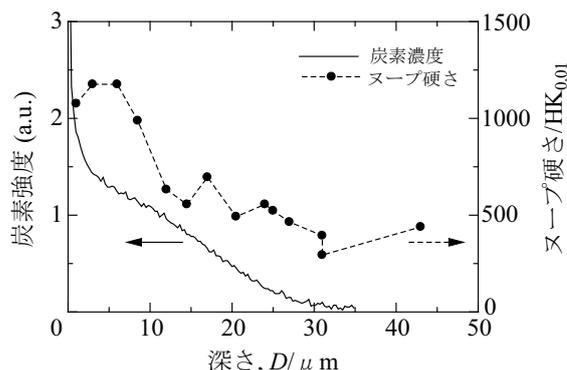


図 10 低温プラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜の断面のヌーブ硬さ分布と炭素の深さ方向分布

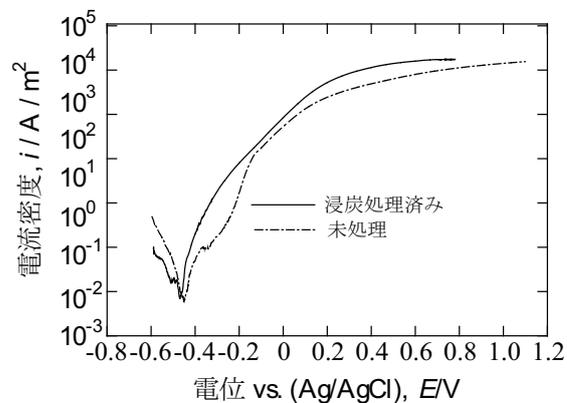


図 11 低温プラズマ浸炭処理をした SUS316L 溶射皮膜と未処理皮膜のアノード分極曲線

して適用が期待できる。

参考文献

- 1) K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase: Tech. Rep. Kansai Univ. **27** (1986) 135.
- 2) Z. L. Zhang and T. Bell: Surface Engineering 1 (1985) 131.
- 3) Y. Sun, X. Li and T. Bell: Surf. Eng. **15** (1999) 49.
- 4) G. M. Michael, F. Ernst, A. H. Heuer: Metall. Mater. Trans., **A37** (2006) 1819.
- 5) S. Adachi and N. Ueda: Thin Solid Films, **523** (2012) 11.
- 6) RM. Souza, M. Ignat, CE. Pinedo, AP. Tschiptschin: Structure and Properties of Low Temperature Plasma Carburized Austenitic Stainless Steel, Surf Coat Technol, **204** (2009) 11025.