

ステンレス鋼に対する 低温プラズマ浸炭処理における耐食異常層の抑制

Reduction in Low-Corrosion-Resistant Layer Formation in Low-Temperature Plasma Carburizing for Austenitic Stainless Steel

榮川 元雄* 上田 順弘*

Motoo Egawa Nobuhiro Ueda

(2015年7月17日 受理)

Because of the low hardness and poor friction and wear properties of austenitic stainless steels, they have not been used for industrial components exposed to severe friction despite their good corrosion resistance. Low-temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels can produce a specific carburized layer, so-called “S-phase” or “expanded austenite”, with high hardness and good corrosion resistance. However, regarding low-temperature plasma carburizing treatment, low-corrosion-resistant layers often form on top of the S-phase layer. Therefore, removal of the low-corrosion-resistant layer is necessary to ascertain the original corrosion resistance of S-phase. Reduction in methane partial pressure during carburizing, the additive diffusion treatment after carburizing, and the oxidation treatment in cooling period are effective to reduce excess carbon in the low-corrosion-resistant layer and to improve the corrosion resistance of carburized layers.

Key Words: S-phase, austenitic stainless steel, plasma carburizing, corrosion resistance, diffusion treatment, oxidation treatment

1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性が高く韌性に優れた高機能性の鋼材である。しかし、硬さや耐摩耗性が低く、焼き付きを起こしやすいため、過酷な摩擦環境にさらされるような用途には適用されなかった。オーステナイト系ステンレス鋼の表面に高硬度で耐摩耗性の高い表面硬化層を形成できれば、高機能材料として適用範囲が大きく広がると考えられる。

低温プラズマ浸炭処理は、オーステナイト系ステンレス鋼に対して400℃程度の比較的低い温度でプラズマ浸炭処理を施す比較的新しい熱処理法であり¹⁾、焼入れ処理の効かないオーステナイト系ステンレス鋼

に表面硬化層を形成できる手法として注目されている。600℃前後の温度でオーステナイト系ステンレス鋼にプラズマ浸炭処理を施すと、浸炭層の耐食性が著しく低下してしまうのに対して、低温プラズマ処理ではS相（あるいは拡張オーステナイト相 extended austenite）と呼ばれる、高い硬度と優れた耐食性を兼ね備えた浸炭層を形成することができる^{2,3)}。

浸炭処理温度によって浸炭層の耐食性が大きく変化する理由は、以下のように考えられている^{4,5)}。通常のプラズマ処理温度で浸炭処理を施すと、鋼の表面から侵入した炭素とステンレス鋼中のクロムが結合してクロム炭化物となり、浸炭層内にクロム炭化物の析出物が生成・成長する。析出物の近傍にはクロム欠乏領域が形成され、安定した不動態皮膜が形成できないため、耐食性が著しく低下してしまう。ところが、通常

* 金属表面処理科

よりも低い 400 °C 程度でプラズマ浸炭処理を施すと、温度が低いためにクロムの拡散速度が遅くなり、クロム炭化物の析出・成長が抑制される。その結果、クロム欠乏領域が生じることなく、ステンレス鋼としての耐食性を維持した浸炭層を形成することができる。

オーステナイト系ステンレス鋼に対する S 相の形成は優れた耐食性と表面硬度を両立できる手法として注目されたが、実際の製品への適用事例は多くない。その理由として、S 相の特性に未知の部分が多く処理法として十分に確立されていないこと、低温での拡散処理であるため最大十数ミクロン程度の薄い硬化層しか得られないこと、元のステンレス鋼と同等の耐食性を備えているわけではないことなどが挙げられる。

当研究所では、これまで長年にわたって S 相の実用化に向けた研究を進めてきた。特に、地域新生コンソーシアム研究開発事業「革新的低温表面熱処理技術とステンレス鋼の耐食・耐摩耗部材開発」(平成 18~19 年度)、および戦略的基盤技術高度化支援事業「小物部品のバレル式プラズマ浸炭・窒化大量処理システムの開発研究」(平成 20~22 年度)では、企業や大学との共同研究により S 相の形成機構に関して新たな知見が得られ、ネジなどの小物部品への適用において大きな成果を得ることができた^{6,7)}。しかし、実製品の適用においては、異常層の形成による耐食性の低下が課題となっている。低温プラズマ浸炭処理では、S 相の最表面に炭素濃度が高い異常層が形成される場合があり、これが S 相の耐食性を下げる原因となっていた。このため、製品ではバフ研磨や酸洗いによりこの異常層を除去する必要がある。これらの後工程は製造工程を煩雑なものとし、製造コストを大幅に増加させてしまう。このため、より低コストな耐食性改善法の開発が望まれていた。

ここでは、低温プラズマ浸炭後における耐食性改善として炉内における追加処理による異常層の除去法、プラズマ浸炭雰囲気の見直しによる異常層形成の抑制などについて報告する。

2. 実験方法

実験には SUS304 の板材を用いた。Table 1 に鋼材の化学組成を示す。25×50×5 mm の板状の鋼材を鏡面仕上げし、試験片とした。

Table 1 Chemical composition of specimen. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.06	0.40	0.94	0.037	0.003	8.3	18.8	0.21

プラズマ処理は、DC (直流) プラズマ浸炭・窒化装置を用いて施した。プラズマ浸炭処理では CH₄:H₂:Ar = 5:45:50 のプロセスガスを 1.0 L/min の流量でベルジャー内に導入した。プラズマ処理中のベルジャー内の圧力は 667 Pa とした。プロセスガス導入後、試験片を陰極として 300 V 程度の直流電圧を印加し、グロー放電によるプラズマを発生させた。試験片はグロー放電により加熱されるが、試験片に直接挿入した熱電対により試験片温度を測定し、400 °C で一定となるようプラズマ電流をフィードバック制御した。この状態で 4 時間保持することによりプラズマ浸炭処理を施した。

試料表面の炭素の濃度分布の測定には、グロー放電分光装置 (Glow discharge spectrometer 以下 GDS, (株)リガク製 System3860 あるいは (株)リガク製 GDA750) を用いた。耐食性は JIS H8502「めっきの耐食性試験方法」中の中性塩水噴霧試験方法に準拠して評価した。

3. 結果

3.1 後熱処理による炭素の拡散の検討

Fig. 1 に、プラズマ浸炭処理後にバフ研磨により異常層を除去する前後の炭素濃度分布の変化を示す⁸⁾。低温プラズマ浸炭処理したままの表面には約 0.2 μm の炭素濃縮領域が存在している。一方、浸炭後軽いバフ研磨を施すと、最表面の炭素濃度の高い領域の大部分を除去できることがわかる。両者を塩水噴霧試験に供すると、浸炭処理のままの試料では試験開始後 4 時間で変色が生じ、2 日後には赤錆が発生した。一方、バフ研磨後の試料では 7 日経過後も赤錆が生じなかった。このことより、最表面の高炭素濃度領域の除去が耐食性の改善に有効であることが確認できた。

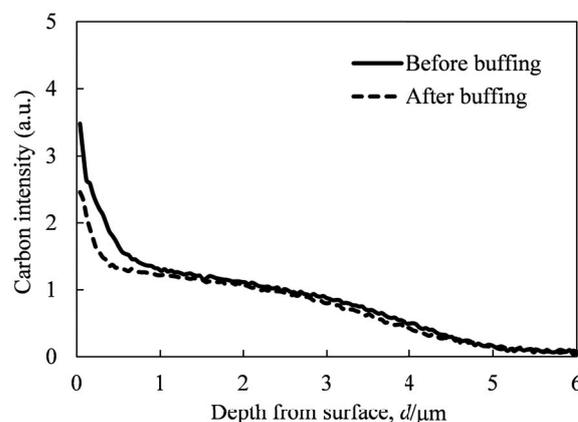


Fig. 1 The difference of carbon depth profiles in before and after buffing.

最表面の炭素濃度が最も高い領域を除去することによって十分な耐食性を発揮できることから、プラズマ浸炭処理後に最表面の過剰な炭素を低減させるために、拡散工程について検討を進めた。拡散処理としてはプラズマ浸炭処理後にメタンガスを停止し、 CH_4 : H_2 : $\text{Ar} = 0:45:50$ の雰囲気中でプラズマ処理を継続し、炭素の拡散を進めるものである。拡散工程の温度は 400°C とし、保持時間を 0.0 h 、 0.5 h 、 1.0 h と3段階に変化させた。拡散工程後は、速やかにグロー放電を停止、供給ガスを停止し、排気バルブを全開にして試験片を炉中で自然冷却する。

Fig. 2 に各試料の炭素濃度分布を示す⁸⁾。プラズマ浸炭後の拡散工程によって最表面の炭素濃度が減少していることがわかる。拡散工程を1時間施した試料では、バフ研磨によって異常層を除去した場合と同程度レベルまで最表面の炭素濃度を低減できた。なお、拡散工程を追加するとより深い領域にまで炭素が拡散し、浸炭層の厚さが増加する副次的な効用もみられた。

これらの試料の塩水噴霧試験結果としては、 0.0 h (拡散工程なし) では試験開始4時間で変色が見られ、2日後に赤錆が発生した。拡散工程 0.5 h の試料では試験開始8時間で変色が生じ、2日後に赤錆が発生した。一方、 1.0 h の試料では7日間経過後でも赤錆は発生しなかった。以上のことから、耐食性を回復させるには、プラズマ浸炭処理後に1時間程度の拡散工程を追加することが有効であると結論できる。

3.2 メタン濃度の低減の検討

これまでオーステナイト系ステンレス鋼に対する低温プラズマ浸炭処理では、メタン濃度を 5.0% で固定していた (CH_4 : H_2 : $\text{Ar} = 5:45:50$)。ここでは、プラズマ浸炭処理における試験片表面への炭素の供給を制限する目的で、 1.0% と 0.4% にメタン濃度を減らすことで表面異常層の低減について検討した。メタン濃度低減の効果を明らかにするため、ここでは拡散処理は行っていない。

Fig. 3 にプラズマ浸炭時の雰囲気ガス中のメタン濃度による炭素濃度分布の変化を示す。Fig. 3(a) に示す浸炭層全体の炭素濃度分布ではメタン濃度の低減による浸炭硬化層深さの減少は見られず、浸炭硬化層の形成に必要な炭素量はメタン 0.4% でも十分に供給されることがわかった。Fig. 3(b) には表層近傍の拡大図を示す。プラズマ処理中のメタン濃度の低減によって異常層の内部の炭素濃度がわずかに減少する。特に、メタン濃度を 5.0% から 0.4% に低減することで浸炭硬化層深さを維持しつつ異常層中の過剰な炭素を低減できた。

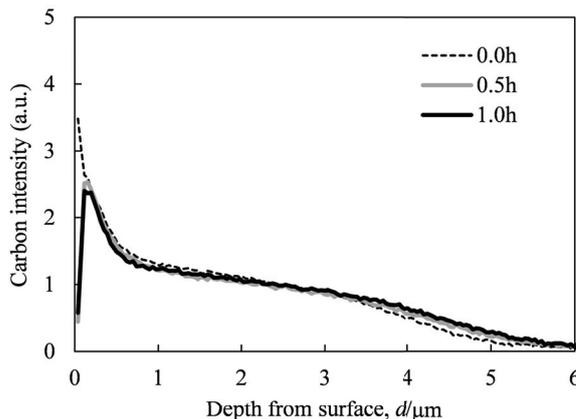


Fig. 2 The variation in carbon depth profiles by diffusion treatment time.

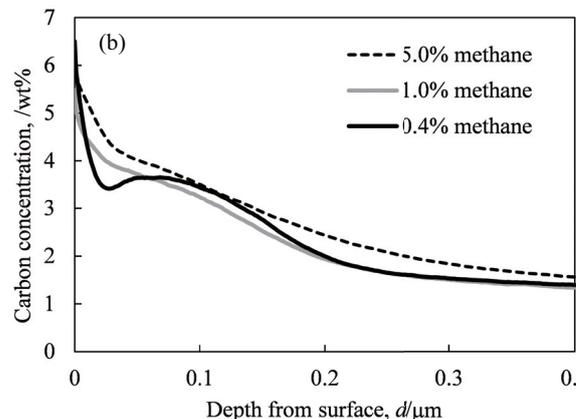
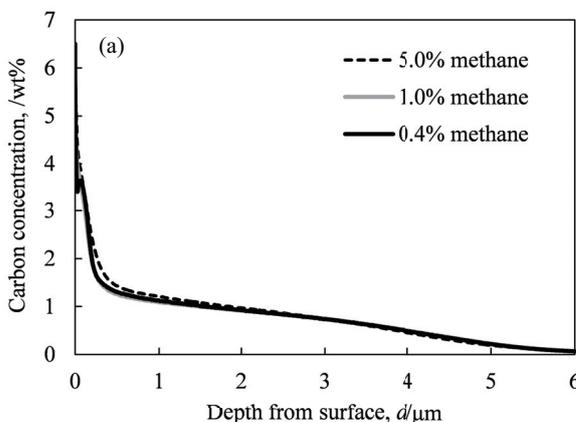


Fig. 3 The variation in carbon depth profiles by methane concentration, (a) whole plots, and (b) enlarged plots of surface region.

このようにして得た試料を塩水噴霧試験に供した。 5.0% メタンと 1.0% メタンのいずれの試料も試験開始2日後には赤錆が発生した。過剰な炭素を低減したメタン 0.4% の試料でも試験開始3日後には赤錆が発生した。このことより、低温プラズマ浸炭時のメタン濃度の低減によって耐食性が改善される傾向はみられるが、十分なものではないことがわかった。

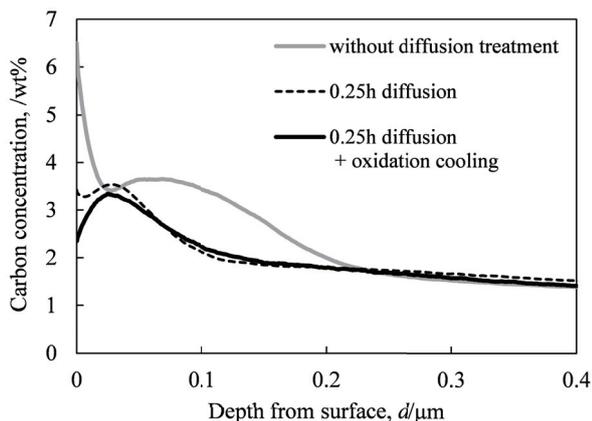


Fig. 4 The variation in carbon depth profiles by diffusion treatment, and by oxidation cooling process.

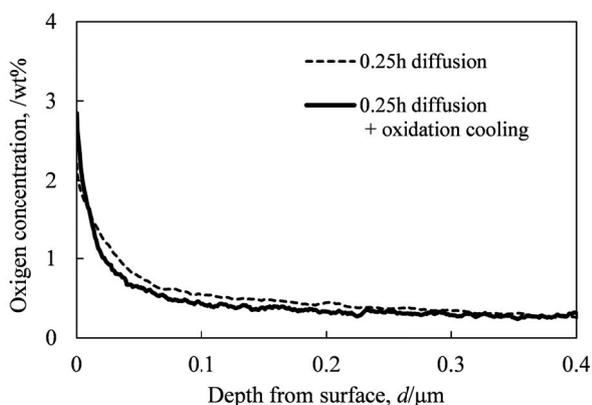


Fig. 5 The variation in oxygen depth profiles by oxidation cooling process.

3.3 メタン濃度低減と拡散工程の複合化および炉内酸化処理の検討

3.1 節で 0.5 h の拡散工程で耐食性が十分に回復しなかったのは、異常層中の炭素が十分に拡散しきれなかったためと考えられる。そこで 3.2 節において異常層中の過剰な炭素を低減した試料について拡散処理を施し、拡散工程に要する時間の短縮について検討した。また、これまではプラズマ浸炭、拡散工程の終了後は、雰囲気ガスの導入を停止して 1.3 Pa 程度の真空下で炉冷していたが、アルゴンと大気混合ガスを 667Pa 程度の圧力で炉内に導入し、酸化雰囲気中で炉冷することによる、浸炭層の表面の酸化皮膜の強化の効果についても検討した。

Fig. 4 にこれらの試料における表層近傍の炭素濃度分布を示す。拡散工程は 0.25 h と短時間であるにもかかわらず異常層内の炭素を大きく低減することができ

た。これは拡散処理の効率化に対するメタン濃度低減の効果を活かした結果である。また、酸化雰囲気中で炉冷することで、最表面の炭素濃度をさらに低減することもできた。

Fig. 5 に酸化雰囲気下での炉冷工程の導入による表面近傍の酸素濃度の変化を示す。酸化炉冷工程の導入により最表面の酸素濃度は約 2.0 % から約 2.7 % に増加した。

これらの試料を塩水噴霧試験に供した。0.25 h の拡散工程を追加した試料では 4 日後まで赤錆の発生を遅らせることができた。さらに酸化炉冷工程を導入した試料では、7 日経過後も赤錆は発生せず、目標とする耐食性を発揮させることができた。

4. まとめ

オーステナイト系ステンレス鋼への低温プラズマ浸炭処理で生じる耐食性に劣る最表面の異常層の形成の抑制について検討を行った。

異常層はプラズマ浸炭処理によって最表面に形成される炭素の過剰な領域であった。浸炭処理後の炭素拡散工程の追加、プラズマ浸炭処理時のメタン濃度の低減、および炉内冷却工程における酸化雰囲気中の導入により、異常層中の炭素濃度を低下させ、耐食性を回復させることができた。

本成果により、これまで行ってきた異常層を除去するためのバフ研磨や酸洗いなどの後工程が不要となり、プロセスのコストを大きく削減することができた。

参考文献

- 1) K. Aoki, K. Kitano: Surface Engineering, 18 (2002) 462.
- 2) M. J. Baldwin, M. P. Fewell, S. C. Haydon, S. Kumar, G. A. Collins, K. T. Short, J. Tendys: Surface & Coatings Technology, **98** (1998) 1187.
- 3) B. A. Latella, K. T. Short: Journal of Materials Science, **39** (2004) 4321.
- 4) M. Egawa, M. Tsujikawa, M. Sakamoto, N. Ueda, K. Nakata: Netsu Shori, **49** (special issue vol. 1) (2009) 73.
- 5) M. Egawa, N. Ueda, T. Sone, K. Ichii, K. Akamatsu, K. Nakata: Netsu Shori, **49** (special issue vol. 1) (2009) 316.
- 6) 榮川元雄：第 74 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (2012) 63.
- 7) 榮川元雄：熱処理, **53** (2013) 265.
- 8) 榮川元雄, 上田順弘：第 76 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (2013) 69.