

総 説

プラズマ浸炭によるオーステナイト系ステンレス鋼の表面改質

The surface modification of the austenitic stainless steel by plasma carburizing

植田 優*

鉄鋼材料は、その合金組成と熱処理技術の制御により、人類の長い歴史において多種多様な特性をもつ産業用材料として発展してきた。しかし、更なる高機能化、多様化が求められる現在、これまでの手法だけでそれらの要求を満たすことが難しくなってきた。そこで、材料表面と内部の機能分化によって目的とする特性を実現する「表面改質技術」の重要性が指摘されている。

一方、ステンレス鋼は、M.Faraday が1820年に発表して以来、産業機械や輸送機器等の工業用部材から日用品、航空宇宙分野に至るまで幅広く利用され、今後も様々な分野での利用が期待されている。その代表鋼種であるオーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性用途だけでなく機能性材料としても利用されるが、オーステナイト相の硬度が低いために、耐摩耗性、耐焼付き性等に対して問題があり、構造材料としての使用領域が制限されている。

表面改質技術のひとつであるプラズマ浸炭は、短時間で材料表面の炭素濃度を高くでき、また、プラズマ中の活性種の作用により、浸炭等の表面改質を阻害する材料表面の不動態膜の除去が容易であるという特徴を有している。ステンレス鋼は、表面に比較的容易に不動態膜が形成される性質を持つため、プラズマ浸炭はステンレス鋼の表面改質技術として有望視される。

本総説では、プラズマ浸炭の概要を述べるとともに、オーステナイト系ステンレス鋼に適用したときの材料特性、特に最表層での浸炭層形成について詳述する。

1. はじめに

鉄鋼材料は、加熱や冷却による熱的な履歴(熱処理)と合金元素の種類や含有量によって様々な相を形成し、硬度、靱性、耐食性、耐熱性など各種特性を持つことができる。例えば、Fe-C系2元合金では、温度によって結晶構造、固溶しうる炭素量が異なり、フェライト、パーライト、セメンタイト(Fe_3C)といった種々の相が形成される。また、鋼の組成や冷却速度に応じて、マルテンサイトやベイナイト、微細パーライト等の組織を呈し、それぞれ工業的に価値のある材料特性を示す。これまで多くの鋼材が日本工業規格(JIS)等で規格化され、機械構造用鋼、工具鋼、耐熱鋼、ステンレス鋼、ばね鋼、鋳鋼等工業的に広く利用されてきた。その結果、鉄鋼材料は年間1億トン以上の生産量¹⁾を有する素形材産業に発展してきた。

一方、工業製品の高品質化にともなって、それらを構成する材料に対するニーズはますます高くなり、高機能化、多様化が求められている。鉄鋼材料においても高硬度と高靱性という相反する特性をひとつの材料に求めるようなことが日常的に行われている。これまで各種元素を添加して合金化することによって、求められる機能や特性を実現し

てきたが、そのような技術だけでは限界に達しているのが現状である。また、地球的規模での取り組みが必須な二酸化炭素(CO_2)の排出削減、省エネルギー、省資源化といった環境問題、希少資源の枯渇ならびに高騰の課題にも対応が迫られている。そこで、材料表面と内部の機能分化によって目的とする特性を実現する「表面改質技術」の重要性が指摘されている²⁾。

このような金属材料の表面改質技術は、改質部分と母材の関係から、材料表面自体を変化させる方法と表面皮膜を付与する方法に大別される³⁾。

材料表面自体を変化させる方法は、材料表面の組成や結晶相等を直接変化させて改質する方法であり、機械的処理法、拡散熱処理法、金属拡散法、イオン注入法等が挙げられる。工業的には、炭素、窒素、硫黄等の鉄に対して侵入型となる元素を表面から浸透拡散させ、それら元素の拡散層あるいは化合物析出層を形成することで表面の硬度、疲労強度、耐食性等を改善する浸炭、窒化、浸硫等が実用化されている。また、熱的な履歴を利用した高周波焼入れ、硬質粒子の衝突による加工硬化を利用したショットピーニングによる表面の高強度化処理も古くから行われている表面改質技術である。

それに対して、表面皮膜を付与する方法は、目的とする機能を有する物質(金属、化合物、セラミックス等)を母材

*プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム

表面に被覆して新たな機能を付与するものであり、化学蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)、溶射、めっき等が工業的に利用されている。これらの表面改質には、真空(減圧)雰囲気や放電作用を利用した処理法⁴⁾が注目され、プラズマCVD、イオン窒化といった技術は工業的利用が進んでいる。

プラズマ雰囲気中では、非平衡状態での反応領域が形成され、従来のガス反応では得られない活性種を表面改質処理に利用できることから表面改質の多様化が可能である。さらにプラズマ雰囲気の高いエネルギーを利用した処理の高速化も期待できる。そこで本総説では、プラズマ表面改質技術のひとつであるプラズマ浸炭をステンレス鋼へ適用したときの材料特性について述べる。

2. プラズマ浸炭

浸炭の基本的な機構はオーステナイト状態の鋼表面から炭素を浸透拡散させ、表面層のみを高炭素にして焼入れ硬化させることで表面硬化層を形成する表面改質処理である。鋼中の炭素濃度の増加とともにマルテンサイト変態開始温度(Ms点)および終了温度(Mf点)がともに低温側に移行し、オーステナイト状態からの冷却過程で十分なマルテンサイト変態を生じさせることができる。その結果、マルテンサイト量が増加することで焼入れ硬度は上昇し、炭素濃度約0.8mass%で最高硬度となる⁵⁾。ただし、それ以上の炭素濃度の増加は硬度上昇には寄与しない。浸炭層表層は0.8mass%以上の高炭素となることでマルテンサイト組織による硬化層が形成されるとともに、その内部は韌性に富んだ組織が得られることから、表面の高硬度と内部の高靱性によって機械的性質に優れた材料を得ることができる。

浸炭処理は、現在でも耐摩耗性や疲労強度を要求される自動車用駆動系部品を中心として、広く産業用機器の製造に利用されており、工業的プロセスとしては、プロパン、ブタン等の変成ガスによる浸炭ガス雰囲気中での平衡反応を利用したガス浸炭処理が汎用的である。しかし、CO₂排出や焼入れ油の使用による環境負荷、あるいは表面異常層による処理品質の低下等の工業的な問題が指摘されている。

2.1 プラズマ浸炭の原理

プラズマ浸炭は、処理品を陰極、浸炭炉の内壁を陽極とした電極間に導入したメタン(CH₄)等の炭化水素系ガスのグロー放電プラズマを利用して、鋼等の材料表面から炭素を侵入拡散させる表面改質法である。気体中に置かれた電極間に電圧を印加していくと、ある電圧で絶縁が破壊し陰極から電子が放出される。図1⁶⁾に示すように、陰極で発生した電子(○)が電界によって加速され、気体原子および分子(●)と衝突して電離することにより導電(放電)現象を示しプラズマが発生する。陰極の電流密度が数十mA/cm²以下、気体圧力が1kPa以下では定常的に継続する放電プラズマが得られ、グロー放電プラズマと呼ばれる。

プラズマ浸炭では炭化水素系ガスの電離によってプラズ

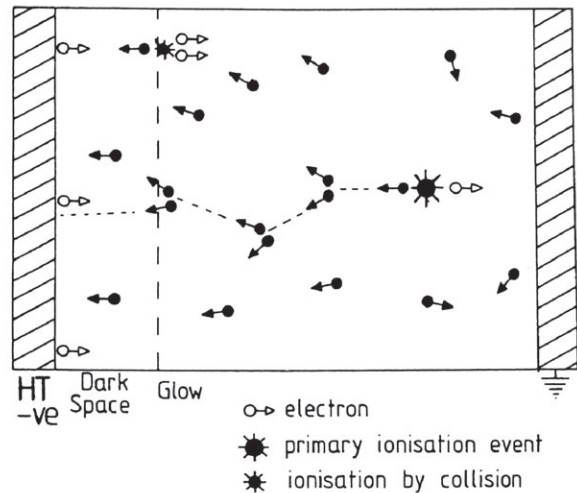


図1 導電(放電)現象の模式図

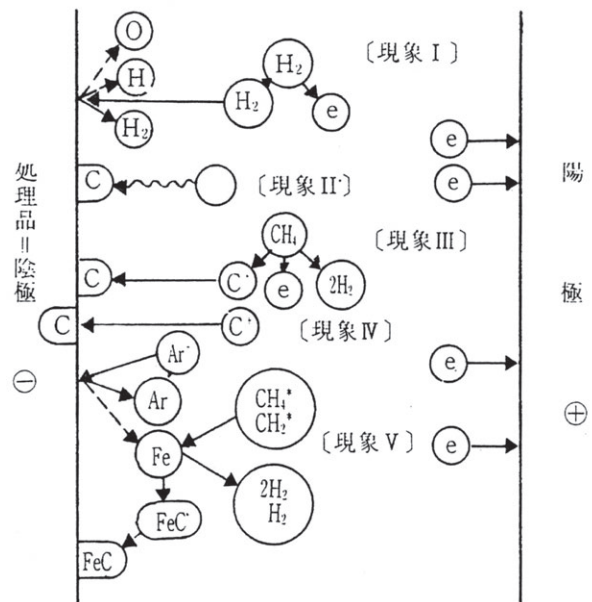
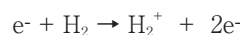
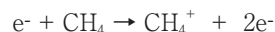
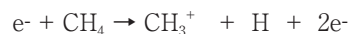


図2 プラズマ浸炭の概略図

マ雰囲気を形成し、プラズマ中で生成する反応活性種を用いて浸炭を行う。浸炭ガスとしてCH₄を例にして、その代表的な浸炭機構の模式図を図2⁷⁾に示す。真空炉内にCH₄等の炭化水素系ガスを導入し、減圧状態で処理品を陰極とした電極間に直流電圧を印加してグロー放電を発生させると、陰極すなわち処理品近傍では電位降下が生じる。CH₄分子は、陰極から放出される電子と衝突して励起され、イオンやラジカルといった反応活性種が生成する。このとき以下の一次反応が生じるとともに⁸⁾、更なる二次反応による活性種も含めて、プラズマ中では非常に複雑な系を形成していると考えられる。



プラズマ中で生成した反応活性種は、電位降下部での加速や吸着によって処理品表面に到達し、化学反応を経て固溶体を形成すると考えられる。処理品に侵入した炭素は、熱拡散によって内部に浸透することで浸炭層が形成される。

2.2 プラズマ浸炭の特徴

前述のようにプラズマ浸炭は処理品表面への炭素の移送過程が特徴的である。また、プラズマ熱処理はプラズマによる表面反応の促進により、表面に高炭素濃度領域あるいは過飽和固溶体を形成することが知られている⁹⁾。このような母材との濃度差は、Fickの第二法則に示されるように、表面から内部への炭素の拡散速度を増加させ、それによる浸炭の高速化が可能になる。さらに、プラズマ浸炭は、真空雰囲気での処理であることから、粒界酸化層を抑制でき、スケーリング(煤発生)も少なく、作業環境が良好といった長所が報告されている^{7),10)}。

プラズマ浸炭はプラズマ中の反応活性種を炭素源とすることから、従来のガス浸炭に比べて表面炭素濃度を高くできる。浸炭層中に微細炭化物を分散析出させる高濃度浸炭¹¹⁾は、固溶炭素の増大による焼入れ硬度の上昇を目的とした浸炭(共析浸炭)と比べて、疲労特性を向上できる技術として注目されている。高濃度浸炭には、表面を高炭素濃度とすることが必要であることから、表面に高炭素濃度領域を形成できるプラズマ浸炭の機構は有効¹²⁾であり、スケーリング発生が少ないことから容易に処理できる。

また、プラズマ浸炭は、プラズマ中で生成する反応活性種を炭素源として用いるだけでなく、浸炭前のクリーニング処理時にArおよびH₂を用いてグロー放電を行えば、イオンボンバード効果により処理品表面の不動態膜を除去できる。ステンレス鋼やチタン等は、表面に形成されている不動態膜(酸化物膜)が炭素の侵入を阻害するために現行のガス浸炭では処理が困難で、一般的に難浸炭材と言われているが、プラズマ浸炭を用いることで浸炭処理が容易になる。

このような処理の特徴と、近年の工業製品の高性能化あるいは長寿命化が求められる背景から、プラズマ浸炭は、強度とりわけ表面硬度の向上が求められているオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化技術として有効である。これらのプラズマ浸炭の特徴を利用して、難浸炭材であるオーステナイト系ステンレス鋼の表面に炭化物を析出させることで表面硬化層を形成する表面改質の処理特性について以下に述べる。

3. オーステナイト系ステンレス鋼に形成されるプラズマ浸炭層の特性

耐食用途材料として広く使用されているオーステナイト系ステンレス鋼は、非磁性構造用材料としても工業的に重要な材料である。しかし、オーステナイト相の硬度が低いために、耐摩耗性、耐疲労強度、耐焼付き性に対して問題

を持っている。それらの特性を改善する表面改質処理として、イオンプレーティングによるTiCやTiNの被覆¹³⁾、スパッタリング法によるAl₂O₃の被覆¹⁴⁾、あるいはショットピーニングとガス窒化を組み合わせた複合処理等が試みられている¹⁵⁾。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の合金成分であるCrは、酸素との親和力が強いために酸化物スケール(Cr₂O₃)を形成し、この酸化物スケールが鋼中への炭素侵入を阻害することから、ガス浸炭処理による表面改質処理は困難であるとされてきた¹⁶⁾。しかし、プラズマ浸炭は、導入するガス種をAr等に代えることで、電位降下によるイオンボンバード効果を利用した酸化物スケールの除去が可能である。また、酸素の介在しない雰囲気での処理であることから、新たな酸化物スケールを生成することなく処理できる。

Y.Sun¹¹⁾らは、オーステナイト系ステンレス鋼に低温(573～873K)でプラズマ浸炭処理を行い、耐摩耗性および耐食性に優れる表面改質層を得た。しかし、浸炭層深さは処理温度が低いために約50μm以下であり、一般的な浸炭処理材での浸炭層深さ(400～800μm)に比べると非常に薄い。そこで本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)のプラズマ浸炭処理を一般的な浸炭処理温度(1223K)より高温の1303Kで行い、得られた浸炭層の表面改質特性について検討を行った。

3.1 実験方法

供試材には、厚さ5mmの市販のSUS316Lを用いた。その化学組成を表1に示す。これを25mm×50mmの大きさに切り出し、真空熱処理炉を用いて処理温度1303K、保持時間2.7ksの固溶化熱処理を行った後に表面を電解研磨した。

表1 供試材の化学組成

Elements	(mass%)						
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS316L	0.021	0.70	0.82	12.8	16.7	2.39	66.5

プラズマ浸炭には、日本電子工業株式会社製のプラズマ浸炭装置(PMF323)を使用した。本装置の構造を図3に示す。本装置は、黒鉛製ヒーターを上下2面に備えた真空熱処理炉に、マスフローコントローラによるAr、H₂、CH₄、C₃H₈およびN₂の5系統のプロセスガス供給系と、直流プラズマ発生用の高圧電源を備えた構造である。

本実験におけるプラズマ浸炭工程を図4に示す。試料を装入後、炉内を真空排気しながら処理温度1303Kまで36ksかけて昇温した。所定温度に到達後、50vol%Ar-H₂混合ガスを導入し、炉内圧力を106Paに保ちながら、Ar-H₂プラズマによる試料表面のクリーニング処理を1.8ks行った。このときのグロー放電電圧は320V、電流密度は0.42 mA/m²

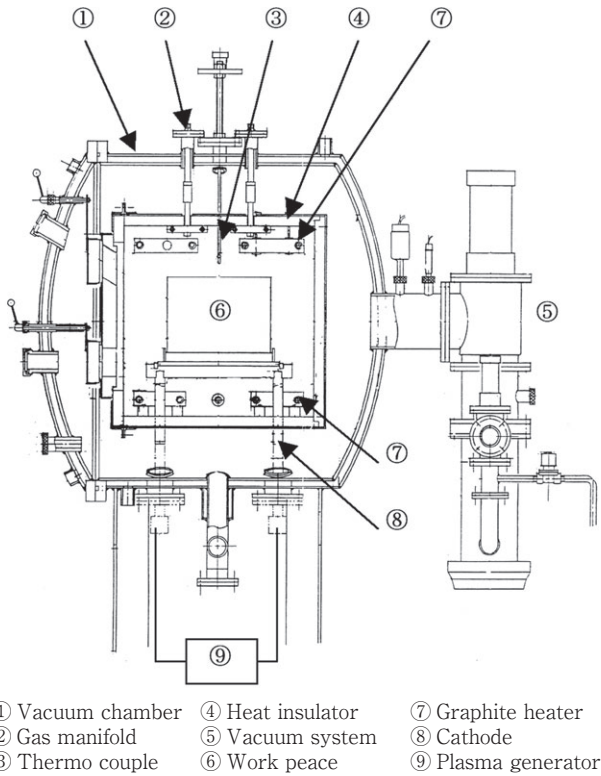


図3 プラズマ浸炭装置の構造

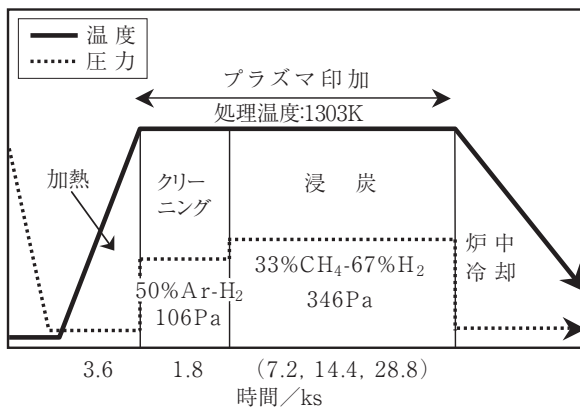


図4 プラズマ浸炭工程

であった。次に、33vol%CH₄-H₂混合ガスを導入し、炉内圧力を346Paに保ちながら、プラズマ浸炭を7.2ks、14.4ksおよび28.8ksの3条件について行った。このときのグロー放電電圧は470V、電流密度は0.08mA/m²であった。プラズマ浸炭後は、真空排気した炉内で室温まで放冷した。

試料表面に生成した化合物は、X線回折試験(Cu-k α , 40kV-40mA)により同定を行った。次に試料断面について光学顕微鏡組織観察、および微小硬度計によるビッカース硬さ測定(試験荷重:0.1kgf)を行った。また、グロー放電発光分光分析(GDOES)法による浸炭・最表層での元素分布測定、および走査型電子顕微鏡(SEM)による断面組織の観察を行った。

3.2 実験結果および考察

3.2.1 断面組織

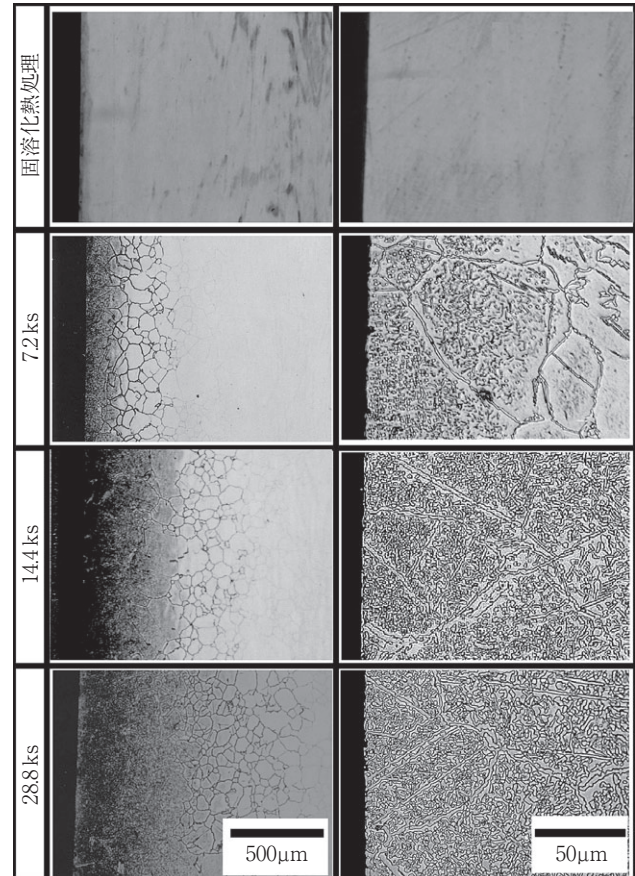


図5 1303 Kで固溶化熱処理と7.2 ks, 14.4 ks および28.8 ks のプラズマ浸炭を行った試料の光学顕微鏡組織

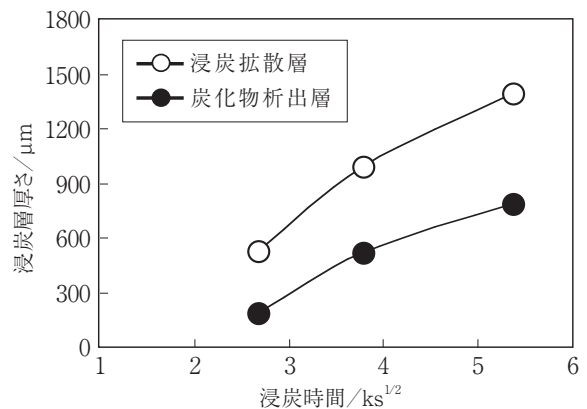


図6 プラズマ浸炭時間と浸炭層厚さの関係

試料断面をバフ研磨後、王水(75vol%HCl-25vol%HNO₃溶液)にてエッチングした組織を光学顕微鏡にて観察した。プラズマ浸炭試料断面および比較として固溶化熱処理試料断面の光学顕微鏡組織を図5に示す。図中の最上段に示す固溶化熱処理試料には析出物等は認められないが、プラズマ浸炭試料では、いずれの浸炭時間でも、浸炭・最表層には炭化物と思われる粒状の析出物が多数認められる。この析出物は、浸炭時間7.2ksでは表面から約180μm深さまで、さらに、浸炭時間14.4ksおよび28.8ksでは表面から約510μm深さおよび約780μm深さまで認められ、浸炭時間

とともに粒状の析出物の存在領域が深くなる傾向を示す。また、粒状の析出物が多数存在する領域より内部の浸炭拡散層には、網目状組織が観察され、その領域は浸炭時間 7.2ks, 14.4ks および 28.8ks で、それぞれ表面から約 180～520 μm , 約 510～990 μm および約 780～1390 μm の領域である。そこで、浸炭時間の平方根と炭化物析出層ならびに浸炭拡散層の深さの関係を図6に示す。炭化物析出層ならびに浸炭拡散層は浸炭時間とともに深くなる傾向を示し、両層ともに浸炭時間が長いほど傾きは小さくなる。このことから、浸炭層深さは表面に導入された炭素の内部への拡散により律速されるが、浸炭の進行とともに炭化物を生成することから、Cの拡散が遅くなるものと考えられる。

3.2.2 表面生成相の同定

いずれのプラズマ浸炭試料も、その表面は銀白色を呈し、肉眼観察ではスーティングは認められない。プラズマ浸炭 (14.4ks) 試料表面および比較として固溶化熱処理試料表面のX線回折結果を図7に示す。固溶化熱処理試料には $\gamma\text{-Fe}$ のみが同定されるが、プラズマ浸炭試料では M_7C_3 型炭化物¹⁷⁾と $\gamma\text{-Fe}$ が同定され、浸炭時間の増加とともに M_7C_3 のピーク強度は相対的に高くなる傾向にある。このことから、図5で観察された浸炭・最表層の粒状析出物は M_7C_3 である。

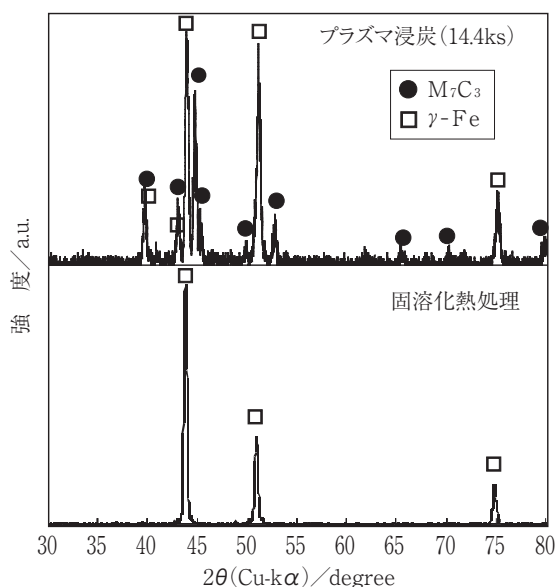


図7 1303Kで固溶化熱処理と14.4ksのプラズマ浸炭を行った試料のX線回折測定結果

3.2.3 断面硬度

プラズマ浸炭試料の断面硬さ分布をビッカース硬度計 (試験荷重: 0.1kgf) で測定した結果を図8に示す。浸炭層表面の硬度は、7.2ks 処理試料で HV302, 14.4ks 処理試料で HV545, 28.8ks 処理試料で HV603 であり、浸炭時間が長いほど高くなる。また、表面から内部に向かって硬さは低下し、7.2ks 処理試料で約 0.5mm, 14.4ks 処理試料で約

1.0mm, 28.8ks 処理試料で約 1.4mm の深さで基底硬さの HV150 に到達し、浸炭時間が長いほど硬化層深さも深くなる。この結果は、図5の光学顕微鏡組織から得られた浸炭層深さとほぼ一致し、硬化層は炭化物の析出ならびに浸炭拡散層によって構成されている。

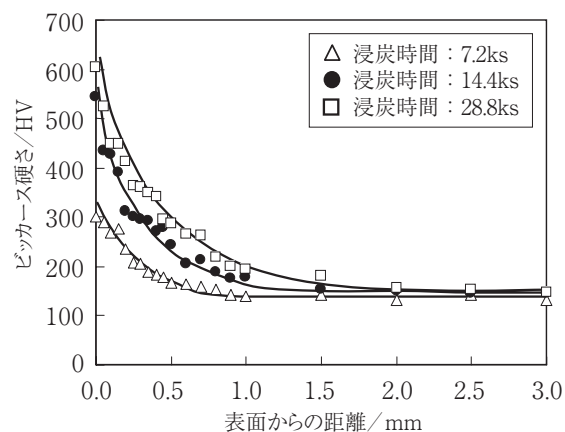


図8 1303Kで7.2ks, 14.4ks および 28.8ks のプラズマ浸炭を行った試料の断面硬度分布

3.2.4 浸炭・最表層における元素分布

プラズマ浸炭 (14.4 ks) 試料の深さ方向 (Ar スパッタリング時間 200s で約 7 μm) の元素分布を GDOES 法によって測定した結果を図9に示す。

Mn, Si および Mo のスペクトル変化とは異なり、プラズマ浸炭・最表面で C および Cr とともにスペクトル強度は急激に増加している。一方、最表面での Fe と Ni のスペクトル強度は内部に比べて低下する傾向にある。このような元素のスペクトル挙動と浸炭組織との関係を明らかにするために、プラズマ浸炭層 (表面から約 15 μm 深さまで) の断面 SEM 像を図10に示す。最表面には、約 1 μm 厚さの炭化物層が一様に形成されている。この炭化物層は、図7のX線回折結果で示したように M_7C_3 であると考えられる。しかし Cr_7C_3 と M_7C_3 の結晶構造は、それぞれ斜方晶と六方晶で異なるが、回折パターンはいずれもかなり類似している^{18), 19)}。本研究では、図9に示したように最表面に Fe が同定されていることから、炭化物層には Cr_7C_3 に Fe が固溶した $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ が生成していると推察した。また、炭化物層より内部で認められる粒状の析出物は、図5の光学顕微鏡組織で見られた組織と同じものである。なお、Mn は内部から表面に向かってスペクトル強度の低下が認められる。このことについては後述する。

3.3 結言

プラズマ浸炭処理を行った SUS316L に形成される浸炭層の特性 (生成相, 硬化特性および最表層の元素分布等) について検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) プラズマ浸炭層には、炭化物と思われる粒状の析出物が多数認められるとともに、さらに内部の浸炭拡散層には網目状組織が観察され、それらの存在領域は浸炭時間

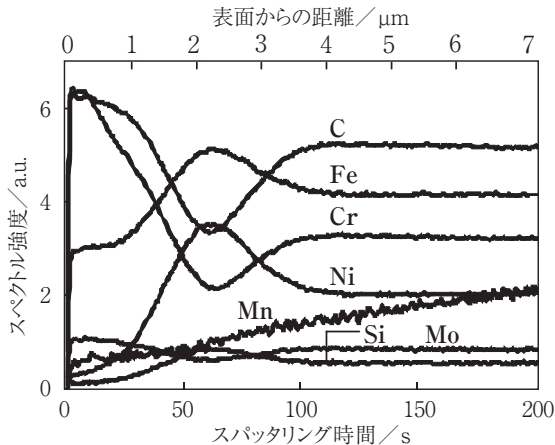


図9 1303Kで14.4ksのプラズマ浸炭を行った試料最表面層のGDOESによる元素分布測定結果

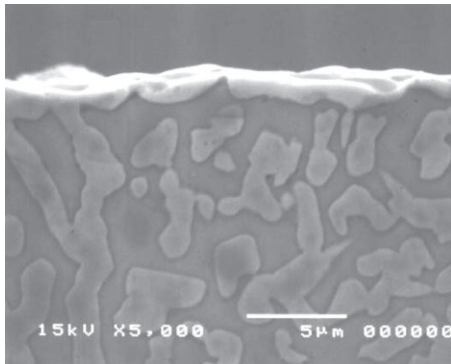


図10 1303Kで14.4ksのプラズマ浸炭を行った試料のSEM組織観察結果

の増加とともに深くなる傾向を示す。

- 2) プラズマ浸炭試料の表面には M_7C_3 と γ -Feが同定され、浸炭時間の増加とともに M_7C_3 のピーク強度は相対的に高くなる。
- 3) プラズマ浸炭層の断面硬さ分布は、光学顕微鏡組織観察による浸炭層深さとはほぼ一致し、硬化層は炭化物の析出ならびに浸炭拡散層によって構成される。
- 4) プラズマ浸炭・最表面から約 $2\mu\text{m}$ 深さの範囲で、CとCrのスペクトル強度の急激な上昇を示し、逆にFeとNiは内部に比べて低下した。これは最表面に一様に形成される約 $1\mu\text{m}$ 厚さの炭化物 $[(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3]$ 層に起因するものである。

4. オーステナイト系ステンレス鋼に形成されるプラズマ浸炭層の形成過程

オーステナイト系ステンレス鋼SUS316Lに形成されるプラズマ浸炭層の特性を解析した結果、浸炭反応によって鋼中に導入されたCがオーステナイト粒界および粒内で炭化物(M_7C_3)を形成し、その硬質炭化物および浸炭拡散層によって表面硬化層が形成されることを示した。さらに、プラズマ浸炭・最表面では、一様な炭化物 $[(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3]$ 層が形成されることを明らかにした。

そこで、プラズマ浸炭層(最表面での一様な炭化物層)の形成過程を明らかにするために、プラズマ浸炭初期過程における最表面層でのCおよび合金元素の拡散挙動ならびにそれに伴う炭化物の生成について検討を行った。

4.1 実験方法

前述と同様に、厚さ5mmの市販のSUS316Lを試料として用いた。

プラズマ浸炭には、プラズマ浸炭直後に急速冷却が可能な多室型プラズマ熱処理装置(山陰酸素・中日本炉特別共同企業体製、NCVEFHE-500)²⁰⁾を用いた。本実験では、プラズマ浸炭過程で形成する浸炭層を冷却中の拡散で変化させることなく室温で評価するために、加圧Heガスを用いて急速冷却させた。

本実験におけるプラズマ浸炭工程は、前述と同様に処理温度1303Kまで昇温後、 Ar-H_2 プラズマによる試料表面のクリーニング処理を1.8ks行った。次に、33vol% $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 混合ガスを導入し、炉内圧力を346Paに保ちながら、プラズマ浸炭を60s、240s、960sおよび3.6ksの4条件について行った。このときのグロー放電電圧は600V、電流密度は 0.12mA/m^2 であった。プラズマ浸炭後は、1MPaの加圧Heガスによって試料を急速冷却した後に取り出した。

試料表面に生成した化合物は、X線回折試験により同定を行った。また、GDOES法による浸炭・最表面層での元素分布測定、およびSEMによる断面組織観察を行った。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 プラズマ浸炭初期過程で生成する炭化物の同定

プラズマ浸炭(60s、240s、960sおよび3.6ks)後に、Heガスにて急速冷却した試料表面のX線回折測定を行った結果、60s処理試料には γ -Feのみが同定されるのに対して、240s処理試料では、わずかに M_7C_3 に相当するピークが検出されている。960sおよび3.6ks処理試料では浸炭時間の増加とともに M_7C_3 に相当するピーク強度が大きく明瞭に認められる。

4.2.2 プラズマ浸炭初期過程での元素分布と炭化物の生成

プラズマ浸炭層の深さ方向(Arスパッタリング時間100sで表面から約 $3\sim 4\mu\text{m}$ 深さ)の元素分布を、GDOES法によって測定した結果を図11に示す。CとCrのスペクトル強度の変化はいずれの浸炭時間でも類似の傾向を示し、内部に比べて表面でのスペクトル強度が増加する。図11(a)~(c)に示すように、浸炭時間60~960sでは、浸炭時間の増加とともに表面におけるCのスペクトル強度は上昇し、浸炭によってC濃度が上昇している。しかし、図11(d)に示すように、浸炭時間3.6ksでは、960sに比べてCのスペクトル強度の上昇がほとんど認められない。このことは、本実験での測定範囲(スパッタリング時間100s、表面から約 $3.5\mu\text{m}$ 深さまで)内でのC濃度はほぼ飽和し、内部への拡散によって減少するCと同量のCが浸炭によって供給されることを示唆している。さらに、浸炭時間3.6ksでは、

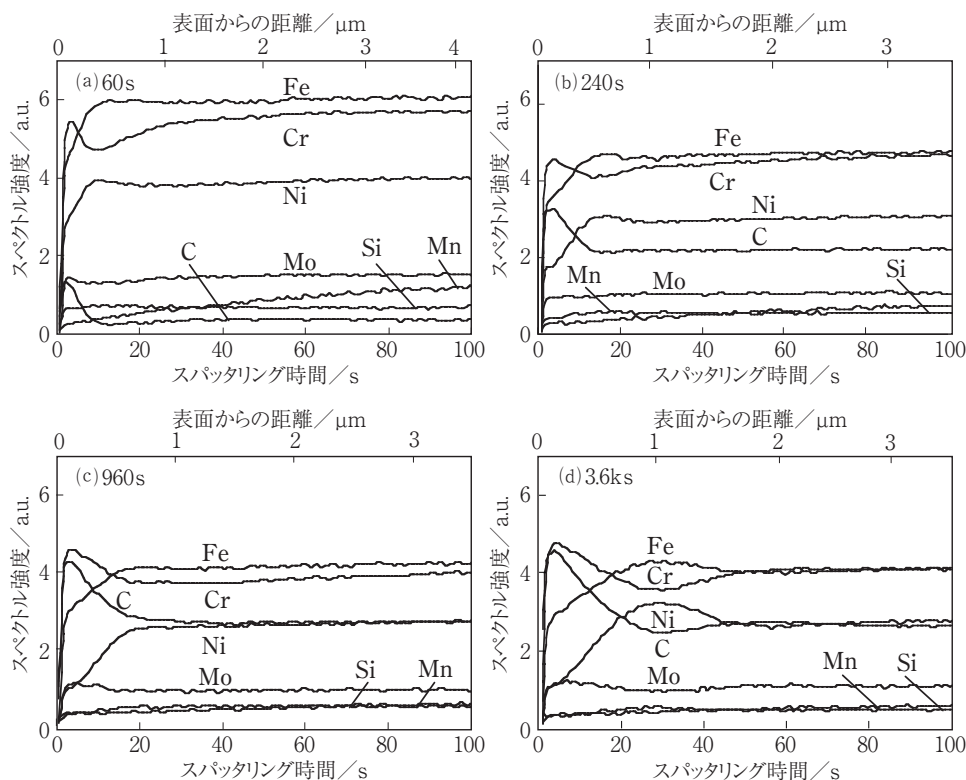


図11 1303 Kでプラズマ浸炭を行った試料最表面のGDOESによる元素分布測定結果
(浸炭時間：(a)60s, (b)240s, (c)960s, (d)3.6ks)

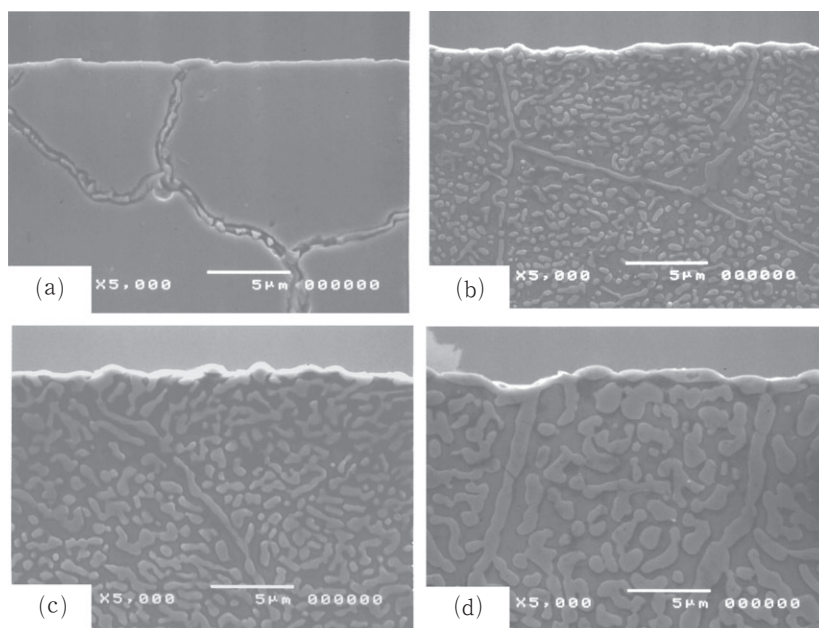


図12 1303 Kでプラズマ浸炭を行った試料最表面のSEM組織観察結果
(浸炭時間：(a)60s, (b)240s, (c)960s, (d)3.6ks)

CとCrの強度が表面からのスパッタリング時間約30 s(表面から約1μm深さ)で最小となる。一方、FeとNiのスペクトル強度は、スパッタリング開始から増加し、約30 s(表面から約1μm深さ)で最大となる。

このようなC, Cr, FeおよびNiのスペクトル強度の変化は、浸炭によって表面から侵入するCが合金元素との反応によって炭化物を生成することに起因して生じると考え

られる。仮に炭化物の生成がなければ、これら合金元素のスペクトル強度は浸炭量に比例してそれぞれ表面から漸次低下するが、Cと親和力の大きなCrは炭化物を生成するため、そのスペクトル強度はC量に比例して増加し、C濃度の高い最表面に炭化物層を形成する。このとき最表面の炭化物層よりわずかに内部のCrがCとの親和力のために表面に向かって拡散し、Crは炭化物層よりわずかに内部で最小となるような、Cと類似のスペクトル挙動を示す。

一方、NiはCr炭化物である M_7C_3 中への溶解度がほとんど無いと考えられるので、最表面の炭化物層から内部に向かって拡散する。その結果、最表面の炭化物層よりわずかに

に内部の γ 相はCr濃度が低下するのと同時にNi濃度が上昇する²¹⁾。一般に、 γ 相中のNiはCの活量を上げる元素として知られる²²⁾ことから、最表面の炭化物層よりわずかに内部の γ 相では、最表面の炭化物層からの拡散によってNi濃度が上昇するために M_7C_3 の生成反応が抑制され、固溶限を超えるCはより内部に拡散する。その結果、この領域では、C濃度およびCr炭化物量ともに減少するものと考えられる。

すなわち、図9で示したスパッタリング時間約60s(表面から約2μm深さ)でのCとCrの著しいスペクトル強度の減少とNiのスペクトル強度の上昇は、最表面から約1μm深さにおける M_7C_3 炭化物層形成によるためである。また、Feのスペクトル強度がNiのそれと類似の挙動、すなわちスパッタリング開始から増加し、約60s(表面から約2μm深さ)で最大となる挙動を示す

のは、 M_7C_3 に固溶するFe量に上限があり、その値が母材のFe含有量(約66.5mass%)に比べて低く、表面の炭化物層形成により余剰となったFeが、それより僅かに内部に向かって拡散するためと考えられる¹⁷⁾。

プラズマ浸炭(60s, 240s, 960sおよび3.6ks)試料の断面SEM像を図12に示す。図12(a)に示すように、60s処理試料では、浸炭はオーステナイト粒界に沿って進行し、粒界

に炭化物を生成する。続いて浸炭時間の経過とともに粒内にも炭化物を形成し、それらの炭化物は浸炭時間の増加(240～960s)とともに成長する傾向にある。図12(d)に示すように、3.6ks処理試料では、厚さ約0.8 μ mの様な炭化物層が形成されている。

4.3 結言

短時間(60s, 240s, 960s および3.6ks)のプラズマ浸炭処理後に加圧 He ガスで急速冷却した試料について、GDOES 法による元素分布ならびに SEM 観察によって SUS316L に形成されるプラズマ浸炭層の形成過程について検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) プラズマ浸炭初期(処理時間：240s～3.6ks)の試料表面には M_7C_3 と γ -Fe が同定され、浸炭時間の増加とともに M_7C_3 のピーク強度は相対的に高くなる。
- 2) 最表面に C と Cr の富化が認められ、浸炭時間が長くなると、最表面よりわずかに内部で Ni および Fe の富化と Cr の貧化が見られた。このことから、C と親和力の大きな Cr が C 濃度の高い最表面で炭化物を形成し、最表面よりわずかに内部の Cr が表面に向かって拡散することによって最表面から約0.5～1 μ m 深さに炭化物層を形成する。
- 3) 浸炭はオーステナイトの粒界に沿って進行し、はじめに粒界に炭化物を形成する。次に粒内にも粒状の炭化物を形成し、それらの炭化物は浸炭の進行とともに成長し、その後、一様な炭化物層が最表面に形成される。

5. オーステナイト系ステンレス鋼に形成されるプラズマ浸炭層中の脱マンガン現象

図9では、SUS316L のプラズマ浸炭層の GDOES 法による元素分布測定の結果、Mn は内部から表面に向かってスペクトル強度が緩やかに減少することを認めた。このような Mn の特徴的な元素分布は、Cr, C, Ni および Fe の元素分布のように、浸炭層中で炭化物が生成することによって生じる現象とは様相が異なる。また、Mn のスペクトル強度が減少している領域(表面からの深さ)も、Cr, C, Ni および Fe の元素分布が変化する領域に比べて著しく深い領域にわたっている。Mn はオーステナイトの安定化、靱性の向上を目的に添加される合金元素で、オーステナイト系ステンレス鋼の強度特性に影響を及ぼす元素のひとつである。そのため、プラズマ浸炭処理したときに認められる Mn の特徴的な元素分布について検討することは重要である。

そこで、この現象を脱マンガン現象として、材料の内部から表面に向かって減少する Mn の元素分布と浸炭処理との関係について検討を行った。

5.1 実験方法

前述と同様に、厚さ5mmの市販の SUS316L を試料として用いた。

プラズマ浸炭過程での Mn の挙動を検討するために、図4

に示した処理工程において CH_4 の代わりに非浸炭性ガスである Ar を用いたプラズマ拡散処理を行った。本実験では、プラズマ浸炭と同様に、1303K まで昇温後、Ar- H_2 プラズマによる試料表面のクリーニング処理を1.8ks 行った。次に、33vol%Ar- H_2 混合ガスを導入し、炉内圧力を346Pa に保ちながら、プラズマ拡散を14.4ks 行った。このときのグロー放電電圧は100V、電流密度は0.08mA/m²とした。プラズマ拡散後は、真空排気した炉内で室温まで放冷した。

処理後の試料は、GDOES 法による元素分布測定を行った。

5.2 実験結果および考察

プラズマ拡散試料の深さ方向(表面から40 μ m 深さ)の Mn 分布を GDOES 法により測定した結果を図13に示す。縦軸は脱マンガン現象が生じていない領域での Mn のスペクトル強度(C_0)と、各スパッタリング時間での Mn のスペクトル強度(C)の比を示し、横軸は表面粗さ計を用いた測定後の試料の段差測定により求めた分析深さ(μ m)を表す。つまり、図13は内部から表面($X=0$)への Mn の元素分布を示し、表面近傍で $C/C_0 < 1$ となる領域で脱マンガン現象が生じていることを示す。また、図中には前述のプラズマ浸炭(14.4ks および28.8ks)試料の結果を併記した。Ar- H_2 プラズマによる拡散処理を行った場合よりも、 CH_4 - H_2 プラズ

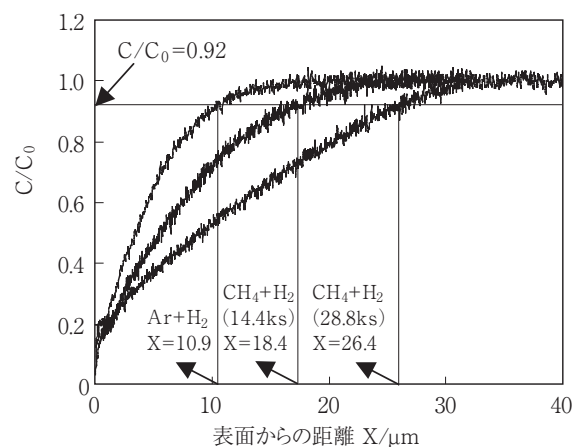


図13 1303Kでプラズマ浸炭およびプラズマ拡散を行った試料最表層のGDOESによるMn分布測定結果

マ浸炭を行った場合のほうがMnが減少し始める領域はより内部である。また、同じプラズマ浸炭でも、浸炭時間が長い(28.8ks)ほどMnが減少する深さは増加することがわかる。

Mnの蒸気圧は、オーステナイト系ステンレス鋼中での他の元素よりも高く、1303Kにおける純Mnの蒸気圧は約0.043mmHg²³⁾であり、真空中での高温加熱によって表面から優先的に揮発することが予測できる。プラズマ拡散の場合には、Ar- H_2 混合ガスのプラズマ化によって生成した反応活性種と試料表面との衝突およびAr- H_2 混合ガスの流れが、試料表面から揮発したMnを含むガス成分を取り除き

系外に排出する。これらのことから、表面近傍でのMnの減少は試料中での拡散によるものであると推察される。

Mnの拡散は、Fickの第二法則より式(1)²⁴⁾のように示される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (1)$$

ここで、表面からの深さX(cm)におけるMn濃度をC、鋼中のMnの拡散係数をD、時間(sec)をtで示している。表面のMn濃度をCs、基地中のMn濃度をC₀とすると、Gaussの誤差関数erf(z)を用いて式(2)²⁵⁾のように記述できる。

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \frac{1}{2} [1 + \text{erf}(z)] \quad z = \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \quad (2)$$

一般的にCsはガス浸炭時の表面濃度と平衡する雰囲気中のMnの分圧になる。前述のように、試料表面から揮発したMnを含むガス成分は系外に排出されることから、本実験での試料直上でのMnの分圧はほとんどゼロとなる。よってCsはほぼゼロに等しくなるため、式(2)は次式(3)で与えられる。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} [1 + \text{erf}(z)] \quad z = \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \quad (3)$$

C/C₀はzの値によって一義的に与えられ、z=1のとき、erf(z)=0.842²⁴⁾となることから、C/C₀=0.92が成り立つ。すなわち、Mn濃度が0.92C₀となる位置Xは次式(4)で与えられる。

$$X = 2\sqrt{Dt} \quad (4)$$

C=0.92 C₀となる表面からの深さXは、図13からプラズマ拡散では約10.9μm、14.4ksのプラズマ浸炭では約18.4μm、28.8ksのプラズマ浸炭では約26.4μmとなる。

ここで、浸炭あるいは拡散時間t(s)と表面からの深さX(cm)の2乗の関係を図14に示す。式(4)の関係より、図14の直線回帰による傾きの値から拡散係数(D)を求めることができる。プラズマ浸炭の場合、tとX²には直線関係にあ

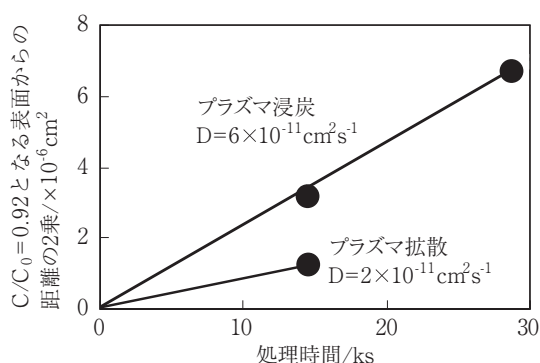


図14 プラズマ浸炭、プラズマ拡散時間とC/C₀=0.92となる表面からの距離の関係

り、傾きから求めたMnの拡散係数はおよそ6×10⁻¹¹ cm²s⁻¹である。また、プラズマ拡散ではおよそ2×10⁻¹¹ cm²s⁻¹である。これらの拡散係数は、Nbでオーステナイトを安定化した20wt%Cr-25wt%Ni オーステナイト系ステンレス鋼で報告²⁶⁾されているMnの拡散係数にはほぼ等しい。

以上のことから、SUS316Lをプラズマ浸炭したときに認められた脱マンガン現象は、真空中で高温に加熱することによって表面からMnが優先的に揮発し、内部から表面に向かってMnが拡散することによって表面近傍にMnの減少する領域が形成されることを明らかにした。また、プラズマ拡散を行った場合より、プラズマ浸炭を行った場合のほうが、Mnの拡散が顕著に認められる。

5.3 結言

脱マンガン現象、すなわち材料の内部から表面に向かって減少するMnの元素分布とプラズマ浸炭との関係について検討するために、非浸炭性ガスであるArを用いてプラズマ拡散を行い、GDOES法により検討した結果、次のことを明らかにした。

- 1) Ar-H₂混合ガスによるプラズマ拡散を行った場合より、プラズマ浸炭を行った場合のほうが、Mnの減少する領域は深くなる。また、プラズマ浸炭時間が長いほどその深さは増加する。
- 2) 真空中で高温に加熱することによって表面からMnが優先的に揮発し、内部から表面に向かってMnが拡散することによって表面近傍にMnの減少する領域が形成される。
- 3) SUS316Lでは、プラズマ拡散を行った場合より、プラズマ浸炭を行った場合のほうが、Mnの拡散が顕著に認められる。

6. 結 論

プラズマ浸炭は、処理品を陰極とした電極間に導入したメタン等の炭化水素系ガスの電離によってプラズマ雰囲気を形成し、プラズマ中で生成する反応活性種を用いて、基材表面から炭素を侵入拡散させる表面改質処理法である。処理中の表面には、高炭素濃度領域あるいは過飽和固溶体を形成することから、浸炭層中に炭化物を析出させる高濃度浸炭に適している。また、グロー放電プラズマ雰囲気は、イオンボンバード効果による処理品表面の酸化膜除去が可能であることから、表面に不動態膜を形成するステンレス鋼等の難浸炭材の処理が容易である。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)のプラズマ浸炭特性を明らかにすることを目的に、プラズマ浸炭層の特性、浸炭・最表層での元素分布特性および浸炭層の形成過程について検討した。

その結果、浸炭反応によって鋼中に導入された炭素がオーステナイト粒界および粒内で炭化物を生成し、粒状のM₇C₃炭化物が多数認められる炭化物析出層と、さらに内部の網目状組織の浸炭拡散層を構成し、それらの存在領域

は処理時間の増加とともに深くなる傾向を示した。

プラズマ浸炭による表面硬化層は、これらの浸炭層深さとほぼ一致することから、硬質炭化物の析出と浸炭拡散層によって構成されることがわかった。

また、プラズマ浸炭・最表層には、CrとCが富化するとともにNiやFeが内部より低下するという特徴的な元素分布を示した。この現象は、Cと親和力の大きなCrがC濃度の高い最表面で炭化物を生成し、最表面よりわずかに内部のCrが表面に向かって拡散することによって、最表面に形成される約1 μ m厚さの様なM₇C₃炭化物層の形成によるものであることを明らかにした。

さらに、Mnは真空中で高温に加熱することによって表面から優先的に揮発し、内部から表面に向かってMnが拡散することによって表面近傍でMnが減少する領域の形成、いわゆる脱マンガン現象が生じることを明らかにした。なお、プラズマ拡散を行った場合より、プラズマ浸炭を行った場合のほうが、Mnの拡散が顕著に認められることを明らかにした。

本研究の結果から、オーステナイト系ステンレス鋼にプラズマ浸炭を施すことによって高硬度の炭化物が浸炭層中に形成され、耐摩耗性や疲労強度向上に寄与すると思われる表面硬化層の形成が可能となる。このことは、従来、耐食性、非磁性材料として主に使用されてきたオーステナイト系ステンレス鋼の課題である高強度化が可能となり、多様化する工業材料への要求を満たす可能性があることを意味する。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、関西大学化学生命工学部 化学・物質工学科 教授 三宅秀和 博士には懇切なる御指導、御教示を賜り、深く敬意と感謝の意を表します。

また、本研究の実施にあたり、常に親切な御指導と御助言を頂きました元関西大学工学部 先端マテリアル工学科 専任講師 市井一男 氏に心から御礼申し上げます。

文 献

- 1) (株)日本鉄鋼連盟：全国鉄鋼生産高／全国鋼材生産高，<http://www.jisf.or.jp/data/seisan/index.html>.
- 2) 村上弘二．熱処理分野の技術戦略策定に参画して．熱処理．2000，Vol.40，No.6，p.299-302.
- 3) 沖猛雄．機械材料の耐摩耗表面改質．ターボ機械．1991，Vol.19，No.9，p.560-565.
- 4) 山中久彦．真空や放電を用いる表面硬化技術．日本金属学会会報．1975，Vol.14，No.2，p.111-123.
- 5) “鋼材の生まれと鋼種の選び方”．熱処理ガイドブック．(株)日本熱処理技術協会．大河出版，1997，p.17
- 6) M.Booth. Plasma carburising-an alternative case hardening treatment. *Metallic and Inorganic Coatings*. 1984, p.150-163
- 7) 中村雅知．プラズマ浸炭とその応用．金属臨時増刊号．1989，p.48-54.
- 8) B.Edenhofer; W.Gräfen; J.Müller-Ziller. Plasma carburising-a surface heat treatment process for the new century. *Surface and Coatings Technology*. 2001, Vol.142-144, p.225-234.
- 9) T.Yamada; A.Moritani; Y.Noda; T.Kitamura; H.Katayama; N.Kanayama. Measurement of carbon concentration in the plasma-carburising process of low-carbon steel by spectroscopic ellipsometry. *Proceedings of the Second Asian Conference on Heat Treatment of Materials*. p.139-144.
- 10) 木村利光，並木邦夫．プラズマ浸炭技術の進歩．熱処理．1994，Vol.34，No.1，p.18-23.
- 11) Y.Sun; X.Li ; T.Bell. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. *Surface Engineering*. 1999, Vol.15, No.1, p.49-54.
- 12) 木村利光，並木邦夫．高濃度浸炭用鋼のプラズマ浸炭および疲労特性．電気製鋼．1992，Vol.63，No.1，p.4-14.
- 13) 伊藤功，橋本操，伊藤毅，田田誠四郎，大久保尚武．ドライコーティング技術によるステンレス鋼コイルの表面改質．日本金属学会会報．1989，Vol.28，No.6，p.520-522.
- 14) 土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉．表面析出現象を利用したステンレス鋼上のアルミナコーティング膜の密着性の改善．日本金属学会誌．1989，Vol.50，No.10，p.915-920.
- 15) 鹿兒島県．オーステナイト系ステンレス鋼表面の窒化処理方法．特許第2916752号．1999-7-5.
- 16) Y.Sun; X.Li ; T.Bell. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. *Stainless Steel 2000, Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel*. 2000, p.51-63.
- 17) L.R.Woodyatt; G.Krauss. Iron-Chromium-Carbon system at 870°C . *Metallurgical Transactions A*. 1976, Vol.7A, p.983-989.
- 18) JCPDS. No.36-1482.
- 19) JCPDS. No.05-0720.
- 20) 柴田剛，後藤峰男，植田優，金山信幸．多室型プラズマ熱処理装置の開発．熱処理．2004，Vol.44，No.5，p.296-300.
- 21) Z. Niemczura; J.Kunze. Carbide equilibria in austenitic Cr-Ni steel at 1273 K. *Steel Research*. 1990, Vol.61, No.2, p.77-84.
- 22) M.Kulka; M.Przylecka; W.Gestwa. The Activity of Carbon in the Two-Phase Fields of the Fe-Cr-Ni-Mn-Si-C Alloys at 1173 K. *Proceedings of the Second International Conference on Carburizing and Nitriding with Atmospheres*. 1995, p.185-188.
- 23) O. Kubaschewski ; C.B. Alcock. *Metallurgical Thermochemistry*. 5th ed., Pergamon Press, 1979, p.366-367.
- 24) 笛木和雄，北澤宏一共訳．“拡散方程式”．固体内の拡散．コロナ社，1976，p.10-14.
- 25) 平野賢一，岡田健共訳．“拡散の実験法”．技術者の拡散入門．共立出版，1984，p.55-61.
- 26) A.F.Smith; The Lattice; Grain Boundary. Diffusion of Manganese 20/25/Nb Stainless Steel. *Z.Metallkde*. 1975, Vol.66, p.692-696.