H₂-Ar 系プラズマ処理によるオーステナイト系304ステンレス鋼の 表面形態の変化*

安 丸 尚 樹**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 9 (1989), pp. 866-872

Change in Surface Morphology of Type 304 Austenitic Stainless Steel due to H₂-Ar Plasma Treatment

Naoki Yasumaru**

The change in the surface layer of SUS304 steel exposed to d.c. glow discharge plasma in a H₂-Ar mixed gas was investigated, in order to elucidate the influence of H₂ plasma concerning the austenitic stainless steels.

Generally, grain boundaries are ion-etched by Ar 100% glow discharge plasma. Some surface reliefs like slip lines except for grain boundaries were formed on the plasma treated specimens in a mixed gas (80 vol% H₂ + 20 vol% Ar) under a reduced pressure of 665 Pa at 623 K, as observed in the previously reported H₂-N₂ plasma treatment. By detailed observation of the microstructure, it was found that these surface reliefs were due to the growth of plate-like precipitates along {111} planes of the matrix, being similar to the morphology of ϵ martensite. Furthermore, we found that this surface layer contained newly formed two f.c.c. phases ($a=0.367$ nm, 0.363 nm) and a small amount of α phase and showed a high carbon content and a high hardness of about 500 Hv.

From these results, the following mechanism for the formation of surface reliefs was proposed: by the absorption of carbon being mixed in the plasma, new f.c.c. phases precipitated in the plate-like form along {111} planes of the matrix and surface reliefs were generated combining with the effect of ion-etching.

In austenitic stainless steels treated in the plasma using H₂-mixed gas, the formation of surface reliefs is considered as a characteristic phenomenon.

(Received March 22, 1989)

Keywords: surface morphology, plasma treatment, ion-etching, H₂-Ar plasma, austenitic stainless steel, surface relief, X-ray diffraction

I. 緒 言

放電プラズマ処理の材料開発への応用は、電子材料や高分子材料を中心に盛んに行なわれている。金属材料への応用としては、耐摩耗性・耐疲労性や耐食性向上を目的としたプラズマによる窒化⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾、軟窒化⁽⁸⁾さらに酸化・浸炭⁽⁹⁾等の表面処理が開発され、窒化を中心に需要が広がっている。また、組織観察や微細加工用のイオンエッチング⁽¹⁰⁾、希ガスプラズマによる表面のアモルファス化⁽¹¹⁾、水素プラズマによるステンレス製真空容器に対しての超高真空用の表面洗浄⁽¹²⁾が検討されている。これらの表面処理において、放電気体中に触媒のように反応を促進するために水素ガスが混入されることが多く、その役割として、試料表面の酸化皮膜の還元、水素との反応性励起分子(ラジカル)・イオンの形成等が指摘されてきた。しかし処理過程で水素自体が侵入拡散していくことによる影響は不明

確であり、無視されることが多い。

以前、著者らはオーステナイト系ステンレス鋼に対し、H₂-N₂系の混合ガスを用いたグロー放電プラズマによるイオン窒化の研究を行ない、水素の割合が多く623 Kの比較的低温の窒化条件で、試料表面に粒界以外にすべり線に類似の表面起伏が現出し、その窒化層内にはf. c. t.の窒化物Y_Nが形成されることを報告した⁽¹⁾。なお、623 Kとしたのは、より低温側では表面起伏の量が少なく、逆により高温側では、通常と同様 γ -Fe₄NやCrNの窒化物が表面に形成され、表面起伏が観察されなくなるからである。本研究では、この表面起伏の発生原因を調べるために、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、H₂-Ar系の混合ガスを用いた同様な条件のグロー放電処理を試みたところ、H₂-N₂系の場合以上に明瞭なすべり線状の表面起伏が観察された。このことは、この表面起伏の形成が、オーステナイト系ステンレス鋼に対して、水素を含む比較的低温のグロー放電処理時に発生する特徴的な現象であるこ

* 1988年4月日本金属学会習志野大会に発表

** 福井工業高等専門学校(Fukui National College of Technology, Sabae)

とを意味している。

以下に、これらの表面起伏を結晶学的・組織学的に解析し、H₂100%, Ar100%, N₂100% および H₂80%+N₂20% の種々の放電用気体を用いたグロー放電処理による結果と比較しながら、表面起伏の発生機構および発生条件を考察した。

II. 試料および実験方法

試料は酸洗いされた市販の SUS304 鋼の丸棒(直径 20 mm)を用いた。Table 1 に試料の化学組成を示す。試料の作成法および放電処理の方法に関しては、前報⁽¹⁾に詳細に記述しており、ここではその相違点を中心に、以下に簡単に記す。

丸棒を厚さ 8 mm に切断後、円板状試片をさらに半分 に切断し、底面が半円の形状の試料を作成した。この試料を 1323 K で 3.6 ks 溶体化処理後エメリー紙で #1200 番まで研磨し、質量比 80% リン酸-20% クロム酸の溶液により電解研磨を施した。

プラズマ処理装置は、前報⁽¹⁾と同じ装置を用いた。試料を陰極上に設置し、拡散ポンプで約 1.3×10^{-3} Pa まで排気後、純度 99.9% の H₂-Ar-N₂ 系の放電気体を 200~600 Pa 導入し、直流電源を用いてグロー放電を発生させた。陰極上の試料はイオン衝撃により加熱され、試料温度はクロメル-アルメル熱電対で測定した。処理後の試料はその圧力のままで炉冷した。

放電用気体として、主として H₂-Ar 系の混合ガスを用いた。放電条件は、以下の範囲である。放電用気体体積混合比；H₂80%+Ar20%，圧力；665 Pa，処理温度；623 K，処理時間；2.1~14.7 ks，放電電圧；約 360 V，放電電流密度；約 30 A/m²。なお、処理温度に関しては、プラズマ処理時の変動量は最大±10 K であり、表面近傍の温度勾配が少ないとして、表面近くに設置した熱電対の指示値を用いた。

さらに H₂-Ar 系の放電処理と比較するために、それぞれ H₂100%, Ar100%, N₂100% の気体による放電処理を行った。その際に、処理温度が H₂-Ar 系の温度に近くなるように放電条件を設定した。ただし、H₂100% の場合、イオン衝撃力が小さいために、本実験装置では約 413 K までしか温度が上昇しなかった。

プラズマ処理後の試料は、光学顕微鏡、SEM、EPMA、X 線回折、軽荷重微小硬度計等により、プラズマにさらされた表面変質層の分析・評価を行った。

Table 1 Chemical composition of type 304 stainless steel used in this work (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co
0.056	0.53	1.81	0.037	0.025	8.26	18.36	0.18	0.43	0.17

III. 実験結果

1. H₂-Ar 系放電処理による表面変質層の形成

体積比 H₂80%+Ar20% の混合ガス 665 Pa を用いて、623 K で 2.1~14.7 ks 放電処理を行なうと、陰極上に置かれた試料の側面の一部と上表面縁部に粒界や焼鈍双晶が現出し、粒内にはすべり線状の表面起伏を伴う変質層が形成された。変質層の厚さは 7.5 ks 処理で約 3~5 μm である。Fig. 1 (a), (b) は、7.5 ks 処理された試料の表面を光学顕微鏡と SEM で観察した例である。処理時間と共に、これらの表面起伏の密度および凹凸の量が増加した。なお、すべり線状のすじ同士の間隔は約 2~3 μm で、Fig. 1(b) のように、網目状の模様が観察される結晶粒も見受けられた。

この表面変質層の構成相を調べるために、試料表面より X 線回折測定(Co 管球, 35 kV-20 mA)を行なった。Fig. 2 に 623 K で 7.5 ks H₂-Ar 系放電処理を行なった場合の結果を示す。この図からわかるように、試料表面には母相の γ 相の回折線の他に、図中に γ₁^{*}, γ₂^{*} 相と記した f. c. c. の 2 つの新相が γ 相の低回折角度側に観察された。なお、強度は小さいが α 相の (110) 回折線も観測された。γ₁^{*}, γ₂^{*} 相の格子定数を求めるために、Fig. 2 の回折結果を用いて、Nelson-Riley 法により格子定数を決定した。得られた値は、γ₁^{*} 相に対しては 0.367 nm, γ₂^{*} 相に対しては 0.363

Fig. 1 (a) Optical micrograph and (b) scanning electron one of the surface relief on the specimens induced by H₂-Ar plasma treatment at 623 K for 7.5 ks.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern taken from the specimen modified by H_2 -Ar plasma treatment at 623 K for 7.5 ks.

nm であった。また、母相の γ 相の格子定数は 0.359 nm であり、従来報告されている測定値(例えば文献(17))とよい一致を示した。このように、 γ_1^* , γ_2^* 相の格子定数は γ 相より各々 2.2% と 1.1% 増加していることがわかる。

次に、この変質部の表面を EPMA で分析したところ、炭素が約 2 mass%・窒素が約 0.5 mass% 含まれていた。また、14.7 ks 処理後の試料の変質部の断面を、軽荷重微小硬度計(荷重 9.8×10^{-2} N)で測定したところ約 500 Hv(母材硬度約 230 Hv)であり、5 μ m 前後と薄層であるが硬度が上昇していることも明らかになった。

このように表面には高濃度に炭素や窒素が含まれているが、この炭素と窒素は、拡散ポンプのオイルや陰極近傍の絶縁用のテフロンおよび壁面に付着した不純物や残留ガス等に含まれていたものが、放電プラズマ中に混入した結果生じたと考えられる。

2. 表面変質部の形態および組織観察

次に、 H_2 -Ar 系放電処理により形成された表面起伏を形態学および組織学的に観察するために、変質部の表面をダイヤモンドペーストにより軽く研磨し、体積比 フッ酸 2:硝酸 1:グリセリン 2 の腐食液によりエッチングを行なった。Fig. 3 (a), (b) に各々 7.5 ks, 14.7 ks 放電処理を行なった後の光学顕微鏡写真の一例を示す。このように表面起伏が発生していた場所には、それに対応した板状の生成物が密に形成されている。しかも、Fig. 3(a) 内に矢印で示すように、単一粒内では、最高で 4 つの方向しかとらないことより、母相の γ 相の {111} 面に沿って形成されることが推測される。さらに、Fig. 3(c) は 7.5 ks 処理後の SEM 写真である。Fig. 3(a), (b) のように光学顕微鏡で観察された板状の生成物は、さらに厚さ約 0.1 μ m の薄い板状の生成物が集合して形成されていることがわかる。なお、この板状の生成物は、X 線回折との対応から f. c. c. の γ^* 相であると考えられる。次に、この表面起伏あるいは板状の生成物 γ^* 相が、母相の {111} 面に沿って形成されていることを確認するために、以下のことを調べた。すなわち、(i) すべり線状のすじの方向が、双晶境界面(図中、矢印で示す)に平行である(Fig. 4 (a))。 (ii) 表面起伏の模

様で角度が正確に 60 度になっている部分がある(Fig. 3(b), 4(b))。なお、Fig. 4(b) 中に比較のため正三角形を記す。 (iii) 軽く圧延し、導入されたすべり線(図中、矢印で示す)と

Fig. 3 Microstructures of the surface layer modified by H_2 -Ar plasma treatment at 623 K for (a), (c) 7.5 ks and (b) 14.7 ks. (a), (b): Optical micrographs, (c): Scanning electron one.

Fig. 4 (a), (b) Optical micrographs of the surface relief and (c) microstructure of the surface layer induced by H₂-Ar plasma treatment at 623 K for (a), (b) 2.1 ks and (c) 7.5 ks. In photo. (c), slip lines which arrows indicate are induced by slight plastic deformation after the plasma treatment.

板状の生成物が平行である (Fig. 4(c)). これらの条件がすべて満足されることにより, この板状の生成物 γ^* 相が母相の γ 相の $\{111\}$ 面に沿って成長し, それに対応した $\{111\}$ 面に沿う表面起伏が, イオンによるスパッタエッチングの効果も加わり形成されると考えられる. なお, Fig. 1(b) のように網目状の表面起伏が観察されたのは, この結晶粒では母相の $\{100\}$ に近い面が表面に平行になっているためと考えられる.

3. 他の放電ガスによるイオンエッチング面との比較

H₂-Ar 系の混合ガスによる結果と比較するために, H₂ 100%, Ar 100%, N₂ 100% の放電ガスによるグロー放電処理を試みた. 処理後の試料表面の SEM 観察を行なうと,

H₂ 100% の場合, 665 Pa で処理温度が約 413 K の時, 試料表面の形状はほとんど変化が見られなかった. なお, 処理温度が他の放電ガスと比べて低いのは, 水素は軽いためである. 次に, Ar 100% の場合, Fig. 5 (a) (処理条件; 圧力 399 Pa, 処理温度 653 K, 処理時間 7.5 ks) に示すように, 結晶粒界がイオンスパッタリングにより選択的にエッチングされ, 粒界が現出した. また, Ar で放電条件を変えた場合, 全面がクレーター状にエッチングされることもあった. さらに, N₂ 100% の場合も, Fig. 5 (b) (処理条件; 圧力 665 Pa, 処理温度 693 K, 処理時間 7.5 ks) のように, Ar 100% と同様結晶粒界が選択的にエッチングされた. また, 前報⁽¹⁾ に記したように, H₂ 80% + N₂ 20% の混合ガスの場合は, 粒内にすべり線状の表面起伏を生じる

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the surface morphology on the specimens plasma-treated by (a) 100% Ar at 653 K, (b) 100% N₂ at 693 K and (c) 80% H₂ + 20% N₂ at 623 K for 7.5 ks.

が、 H_2 -Ar系の放電処理に比べると少ない。Fig. 5(c)にその一例(処理条件; 圧力 665 Pa, 処理温度 623 K, 処理時間 7.5 ks)を示す。

次に、これらの試料に対し、試料表面からX線回折により分析を行なった。各々の放電ガスに対し、623 Kで7.5 ks放電処理を行なった場合を、Fig. 6にまとめて示す。なお、 H_2 100%の場合は、未処理の場合と比べて半値幅がわずかに増加した程度ではほとんど変化が見られず、Fig. 6には含めていない。まず、Ar100%の場合は、Fig. 6(b)に示したように、 γ 相の低回折角側にf.c.c.の回折線が観察された。Fig. 6(a)の H_2 80%+Ar20%の場合と比較して、 γ_1^* 相の回折強度が弱く、 γ_2^* 相よりも小さくなっている。 N_2 100%の場合は、Fig. 6(c)に示すように、同様なf.c.c.の回折線が観察された。この場合は、Ar100%の場合と比べて γ_1^* 、 γ_2^* 相とも回折強度が強くなり、 H_2 80%+Ar20%の場合ほどではないが、 γ_1^* 相の方が γ_2^* 相よりも回折強度が強くなっていた。このように γ^* 相が形成されても、 H_2 が放電ガスに混合されていないと、表面起伏は形成されないことがわかる。また、 H_2 80%+ N_2 20%の場合は、Fig. 6(d)のように、f.c.c.の Y_N 相が形成された⁽¹⁾。

Fig. 6 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the specimens plasma-treated using the discharge gas of (a) 80% H_2 + 20%Ar (665 Pa), (b) 100%Ar (266 Pa), (c) 100% N_2 (399 Pa) and (d) 80% H_2 + 20% N_2 (665 Pa) at 623 K for 7.5 ks.

IV. 考 察

以上に述べた実験結果より、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、 H_2 -Ar系グロー放電処理により形成される表面起伏の発生機構は、次のようにまとめられる。体積比80% H_2 +20%Arの混合ガスで直流グロー放電を発生させると、陰極上の試料は、Arイオンの衝撃により623 Kに上昇する。623 Kと比較的低温なこともあり、試料表面からは、水素および放電プラズマ中に混入したC-H系やN-H、 N_2 系の分子から解離したC原子やN原子が母相に高濃度に吸蔵され、母相とは格子定数の異なるf.c.c.の板状の析出相 γ^* が母相の{111}面に沿って形成される。この板状の新相の形成のために、イオンスパッタエッチングの効果も加わり、 γ^* 相の形状に対応した{111}面に沿うすべり線に類似の表面起伏が発生する。

この発生機構において、 γ^* 相は高濃度にCやNを含み、母相の γ 相より格子定数の大きいf.c.c.の相であるが、その本性は明らかではない。しかし、類似の現象としてオーステナイト系ステンレス鋼に水素を吸蔵させた際に観察されるf.c.c.の水素化合物の生成の報告例⁽¹⁴⁾⁻⁽²¹⁾があり、比較のため以下に記す。すなわち、オーステナイト系ステンレス鋼の水素誘起変態という現象で、水素チャージ法を用いて室温で高濃度に水素を吸蔵させると、f.c.c.のY相とh.c.p.の ϵ_H 相が形成される。さらに、水素の吸蔵を停止し室温でエージングすると、水素の脱蔵時にY相が消滅し、 α 相が形成されるというものである。なお、その際、 ϵ_H 相は ϵ 相として残存し、表面には母相の{111}面に沿うクラックが発生する。ここでY相に関しては、母相の γ 相と同じf.c.c.の構造を持つが、母相が水素を固溶して連続的に格子定数が増加したのではなく、母相とは別の水素化合物という考えが主になっている。さらに、Y相としては Y_1 、 Y_2 の二つのf.c.c.相が観察され、Table 2に示すようにSUS304鋼とFe-32%Niに対しての報告例⁽¹⁸⁾がある。

さて、本実験の γ^* 相もX線回折測定の結果から判断すると、このY相と同様母相とは異なるf.c.c.の回折ピークを持ち、 γ_1^* 、 γ_2^* の二つの相が観察される。また、 γ_1^* 、 γ_2^* の格子定数はTable 2に示すように、 Y_1 、 Y_2 の格子定数に近い値を示す。従って、 γ^* 相は、623 Kと比較的低温で高濃度にCやNが吸蔵されたために形成されたもので、母相とは異なるf.c.c.相であると推察される。なお、

Table 2 Lattice constants (nm) of $\gamma_{1,2}^*$ in this study and $Y_{1,2}$ formed by H_2 charging other study.

	This exp.		Other exp. ⁽¹⁸⁾ (by H_2 -charging)	
	SUS304		SUS304	Fe-32%Ni
γ_1^*	0.367		Y_1	0.3655
γ_2^*	0.363		Y_2	0.3633

γ^* 相は水素化物の Y 相とは異なり、室温で安定に存在する。

次に、この γ^* 相は母相の {111} 面に沿って板状に形成されたが、オーステナイト系ステンレス鋼で観察される同様な組織として、マルテンサイト変態時の ϵ 相が知られている。この ϵ 相は、先述の水素チャージ法による水素誘起変態の現象時⁽¹⁴⁾⁻⁽²¹⁾にも水素を吸蔵した ϵ_H 相として形成され、水素脱蔵後も ϵ 相として残存する。今回の H₂-Ar 系の放電処理時にも水素の吸蔵から ϵ_H 相が形成され、それが放電処理後も ϵ 相として残留し、母相の {111} 面に沿う相になっていることが予想された。そのため、サブゼロ加工により ϵ マルテンサイト相を形成し、今回の γ^* 相と比較した。

Fig. 7 (a)に、電解研磨された SUS304 鋼の試料を液体窒素中 (77 K) に約 60 s 保持後、数秒以内に約 2.3% の冷間圧延を行なった際に発生した {111} 面に沿う表面起伏の例を示す。Fig. 7(a) にはすべり線も含まれているが、放電処理後の試料と同条件でダイヤモンドペースト研磨と HF-HNO₃-グリセリン液によるエッチングを行なうと、Fig. 7(b) に示すように、{111} 面に沿う板状の ϵ 相と ϵ 相のプレートにはさまれた α マルテンサイト相で構成された組織が観察される。**Fig. 8 (a)** は、このサブゼロ加工後の試料を X 線回折で測定した結果である。 γ 相の他に、 ϵ 相と α 相の回折ピークが観察される。さらに、 ϵ 相は約 573 K 以上⁽¹⁷⁾⁽²²⁾で不安定であり、H₂-Ar 系放電処理が行

Fig. 7 (a) Surface relief and (b) microstructure on the specimens subjected to cold rolling by 2.3% reduction at about 77 K.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns taken from the specimens subjected to (a) cold rolling by 2.3% reduction at about 77 K and (b) vacuum-annealing at 623 K for 1.8 ks after the rolling.

なわれた 623 K の温度で、サブゼロ加工後の試料を 1.8 ks 保持後水冷すると、板状の ϵ 相が消失し、 α 相のみ同じ形態で残存する組織となる。この焼純後の試料を X 線回折で測定した結果が **Fig. 8(b)** であり、同図(a)に対し、 ϵ 相のみ消失している様子がわかる。

これらの **Fig. 7, 8** と H₂-Ar 系放電処理の結果 **Fig. 1, 2, 3** を比較すると、以下の理由から、H₂-Ar 系放電処理後の板状の新相は、 ϵ 相ではなく γ^* 相であると判断される。すなわち、(i)放電処理後の試料では、X 線回折で ϵ 相が全く観察されず、 γ^* 相が主となっている。(ii)放電処理時の温度では、 ϵ 相が形成されにくい。(iii)腐食のされ方に異なる点がある。また、板状の γ^* 相のプレートの長さが ϵ 相と比べて短いのは、 γ^* 相は数 μm の薄層の中で形成され、十分に成長できないためと考えられる。さらに、放電処理後の試料の表面起伏は、マルテンサイト変態時の ϵ 相ほど明瞭ではなく、放電時の表面起伏の形成には、イオンエッチングの効果がかなり寄与していると推察される。

次に、{111} 面に沿う新相の形成に関する水素の効果としては、今回の実験結果より、C, N を含む γ^* 相の量を増加させることが挙げられる。その理由としては、放電ガスとして水素を混入すると、試料表面の酸化皮膜の還元や、プラズマ中に C-H 系や N-H 系のイオンやラジカルが生成され、C や N が試料表面から吸蔵され易くなると報告されており⁽²⁾、本研究の場合も同様なことが考えられる。また、 γ^* 相が、母相の {111} 面に沿って優先析出することに関しての水素の効果は、現時点では明らかでなく、今後検討をする。

最後に H_2 -Ar 系の放電処理後の試料において、X 線回折の結果、他の回折線に対し相対的に少量であるが、 α 相からの回折線が観測された。この α 相の生成原因としては以下の事柄が挙げられる。(i) 水素チャージ法による水素誘起変態⁽¹⁴⁾⁻⁽²¹⁾と同じ効果で水素の脱蔵時に形成。(ii) Cr が C や N と化合物を作ることにより Cr 濃度が低下⁽²³⁾し形成。(iii) イオン照射効果による局所的な内部応力の発生⁽²⁴⁾により形成。プラズマ処理後の試料に対し、823 K で真空焼鈍を加えても α 相がわずかしき増加しないことや、プラズマの放電電圧がそれほど高くないことから、(i) の可能性が強いが、 α 相の量が少ないことや組織との対応が困難なために、今後より詳細な検討が必要である。

V. 結 言

オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、体積比 H_2 80% + Ar20% の混合ガス 665 Pa を用いて、623 K でグロー放電処理を行ない、試料表面の変化を分析した。比較のため、Ar, H_2 , N_2 が各々100%の放電処理も行なった。以下に、その結果を示す。

(1) H_2 -Ar 系放電処理により、試料表面に粒界や焼鈍双晶および粒内のすべり線状のすじを伴う表面起伏が発生した。 H_2 100%の放電処理では表面形態の変化がなく、Ar100%や N_2 100%の放電処理では結晶粒界は現出するものの、粒内のすべり線状のすじは発生しなかった。

(2) H_2 -Ar 系放電処理では、試料表面に格子定数が 0.367 nm と 0.363 nm の f.c.c. 相 γ_1^* , γ_2^* が形成され、これらの相は水素チャージ法により水素吸蔵時に形成される水素化物の Y_1 , Y_2 相に類似している。また、少量の α 相も形成された。Ar100%, N_2 100%の放電処理では Ar- H_2 系より量は少ないが、同様な f.c.c. 相が形成された。 H_2 100%の処理では形成されなかった。

(3) H_2 -Ar 系放電処理後の試料表面は、炭素が約 2.5 mass%, 窒素が約 0.5 mass% 含まれ、約 500 Hv の硬度を示した。

(4) H_2 -Ar 系放電処理後の表面変質層の内部には、母相の {111} 面に沿う板状の析出相が形成され、処理時間と共にその密度が増加した。

(5) この表面起伏の発生機構として、水素を含む 623 K の比較的低温の放電処理により、放電プラズマ中に混入した C や N 原子が試料表面に高濃度に吸蔵され、母相の {111} 面に沿って f.c.c. の γ^* 相が板状に析出し、イオン

エッチングの効果も加わり、新相に対応した表面起伏が形成されたと考えられる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、貴重なご助言を賜わった、京都大学工学部 牧 正志教授、同大谷隆一教授、近畿大学理工学部 蒲地一嘉教授に対し、深甚なる謝意を表します。

文 献

- (1) 安丸尚樹, 蒲地一嘉: 日本金属学会誌, **50**(1986), 362.
- (2) M. Hudis: J. Appl. Phys., **44**(1973), 1489.
- (3) 高瀬孝夫, 中村康彦, 住友 誠, 喜多 清, 苧野兵衛: 日本金属学会誌, **40**(1976), 663.
- (4) 浦尾亮一, 小又 隆: 金属表面技術, **31**(1980), 17.
- (5) T. Shibutani, Y. Kanzaki and O. Matsumoto: J. Less-Common Met., **113**(1985), 177.
- (6) H. Miyamura, J. Takada, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., **21**(1986), 2514.
- (7) K. Ozbaysal and O. T. Inal: J. Mater. Sci., **21**(1986), 4318.
- (8) T. Sone, E. Tsunasawa and K. Yamanaka: Trans. JIM, **22**(1981), 237.
- (9) W. L. Grube and J. G. Gay: Metall. Trans. A, **9A**(1978), 1421.
- (10) 大野弘機, 中野周二, 宮川 修, 渡辺孝一, 塩川延洋: 日本金属学会誌, **44**(1980), 809.
- (11) D. F. Klemperer and D. J. Williams: Vacuum, **33**(1983), 301.
- (12) 石井成行: 日本物理学会誌, **38**(1983), 489.
- (13) 土屋正行, 泉山昌夫, 今井勇之進: 日本金属学会誌, **29**(1965), 427.
- (14) M. L. Holtzworth and M. R. Louthan, Jr.: Corrosion, **24**(1968), 110.
- (15) 蒲地一嘉, 宮田節夫, 衛藤正美: 日本金属学会誌, **33**(1969), 824.
- (16) 大谷南海男, 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 山榊義和: 日本金属学会誌, **37**(1973), 746.
- (17) 蒲地一嘉, 峠 睦: 日本金属学会誌, **40**(1976), 821.
- (18) 蒲地一嘉, 峠 睦, 中乗敬之: 材料, **26**(1977), 322.
- (19) K. Kamachi: Trans. ISIJ, **18**(1978), 485.
- (20) N. Narita, C. J. Altstetter and H. K. Birnbaum: Metall. Trans. A, **13A**(1982), 1355.
- (21) 臼井 誠, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **50**(1986), 943.
- (22) R. P. Reed: Acta Met., **10**(1962), 865.
- (23) B. Billon and H. Hendry: Surf. Eng., **1**(1985), 114.
- (24) N. Hayashi, E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen and I. Sakamoto: *Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations*, The Japan Institute of Metals, (1986), 539.