

大気圧プラズマ窒化処理への真空パージ法の導入

市來 龍大・中谷 達行*・金澤 誠司

大分大学理工学部創生工学科電気電子コース

*岡山理科大学技術科学研究所

(2017年10月24日受付、2017年12月4日受理)

1. 緒言

近年、材料は高機能化、長寿命化、高負荷化への要求が高まっており、材料表面の改質技術の重要性が増加している。表面改質技術の一つとして、窒化処理がある。窒化処理とは、鋼を約500°C程度の低温で加熱し、鋼の表面に窒素を浸透、拡散させて硬化層を生成させる処理である⁽¹⁾。この処理は、耐摩耗性、耐疲労性などの向上を目的として行われる。窒化された鋼は、最表面から化合物層、拡散層、母材の順に構成される。工具鋼や窒化鋼などの窒化物形成元素を添加した鋼を窒化した場合には窒化物形成元素を微細に分散析出し、1000Hvを超える層を得ることができる。浸炭および高周波焼入れと比べると、窒化処理では寸法変形が少なく、またその硬化層は大きい耐摩耗性と耐疲労性を有し、熱的にも安定であり、約500°C近くまで温度が上昇しても軟化しないという特徴がある。この特徴から窒化処理は各種金型や自動車部品に適用されている⁽²⁾。

我々は独自技術として、大気圧プラズマを用いた窒化処理の研究開発を行っている⁽³⁻⁶⁾。産業界で使用されている窒化処理の方法としてガス窒化や低圧プラズマ窒化等があるが、大気圧下での処理は低圧プラズマ窒化に比べて処理を大規模な真空炉内で行う必要がないため処理が簡便であり、ガス窒化と比べて排気の面でクリーンな処理である。しかし、大気圧下での処理は湿気等の環境条件によって試料の表面に酸化が起こり結果が安定しない問題があり、極端な場合、窒素拡散ができない場合もあった。どのような環境で処理を行っても再現性がとれるようになれば、本技術の信頼性は向上し産業的価値がますます高まると考えられる。

そこで我々は、処理を行う前に一度真空パージを行うことで、容器内にある残留酸素を追い出すことができると考え、我々の処理系専用の真空パージ系を開発した。ここでは開発した真空パージ系の詳細および、これを用いた際の被処理部材表面の酸化の抑制について報告を行う。

2. 実験方法

大気圧プラズマ窒化処理に用いたパルスアーク型プ

ラズマジェットの電極ノズルの断面の概略図を図1(a)に示す。電極は内径35 mmの外部電極をアースとした同軸円筒形で、ノズルの先端のオリフィスは直径4 mm、内部電極先端の曲率半径は4 mmである。プラズマジェットは窒素と水素の混合ガスを流量20 slm、99:1の比率でノズル上部から導入し、図1(b)に示すように、高周波電源(Plasmatreat社 FG3001)により印加電圧5kV、

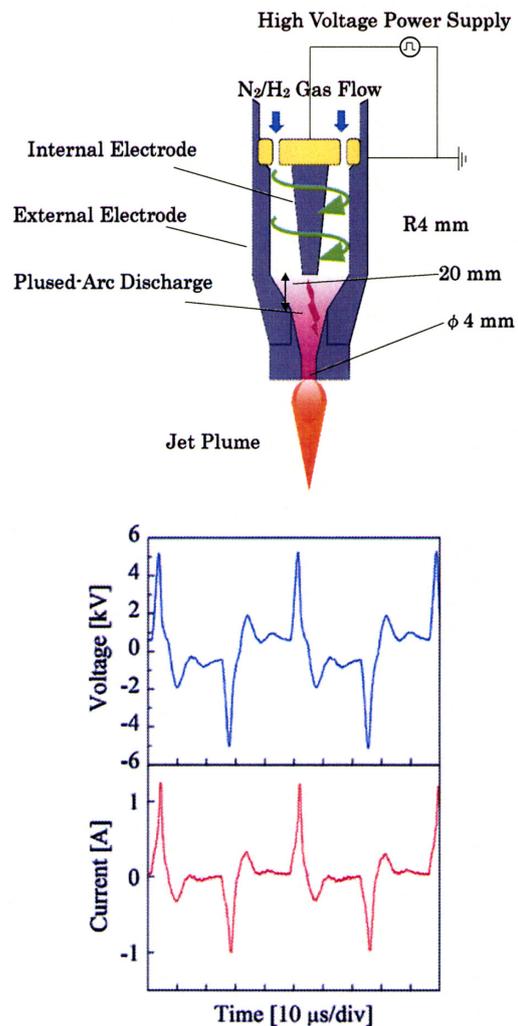


図1 パルスアーク型プラズマジェット。(a) 電極ノズル。(b) 印加電圧および放電電流波形。

パルス幅数 μs 、周波数21 kHz、放電電流ピークが1.2 Aのパルスアーク放電を内部電極と外部電極の間で発生させ、アフターグローをノズル先端のオリフィスから噴出する。ノズル内は導入ガスの旋回流を利用してアーク放電が偏ることを防ぎ、損傷による電極の劣化を防ぐ構造になっている。

我々は処理雰囲気中を真空パージをするため図2に示す局所密閉装置を開発した。装置はプラズマブルーム長を考慮し、密閉容器の内径を150 mm、高さ80 mmとしている。試料側に接触するフランジの直径は90 mmで、Oリングの熱負荷を低減するため意図的に大きくし、Oリングの周辺は、水冷できるようにジャケット構造にしている。排気管は装置側面に90°間隔で4箇所設け、1台のロータリーポンプで等しいコンダクタンスで真空引きができるように配管長を統一している。図3に装置内の真空度の経時変化を示す。図より、10分程度の真空引きにより局所密閉装置内は1 Paまで減圧されることがわかる。真空パージは1 h行い、密閉容器だけではなく配管中の残留酸素も排出している。その後、密閉容器、配管ともに処理ガスで満たしてから処理を行う。照射距離は最も良い結果となった7 mmとした。また、処理温度調節のため、ノズル周辺にステンレス製の遮熱板を配置した。

本実験では、供試材として熱間工具鋼SKD61 (Cr 5%、

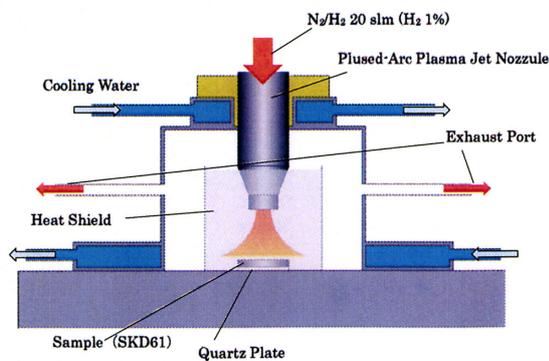
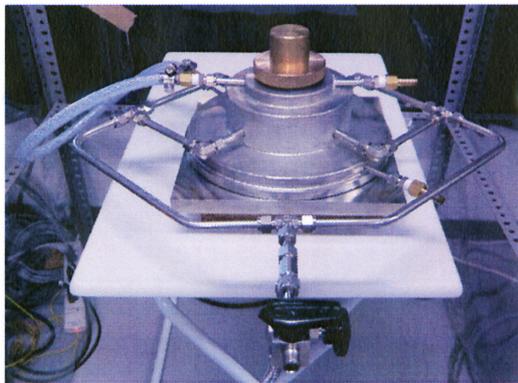


図2 ジェットノズルと局所密閉装置の写真およびその概略図。

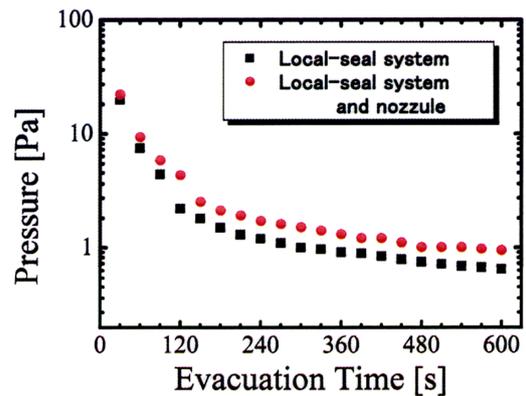


図3 装置内真空度の経時変化。

Mo 1%, Si 1%, C 0.4%) を用いた。大きさ 20 mm 四方、厚さ 5 mm に加工した試料を1025°Cから衝風冷却により焼入れ、焼戻し温度550°Cで550 Hv程度の硬さに調質した。試料表面をアルミナ研磨剤 (1 μm) で鏡面研磨し、アセトンによる超音波洗浄で脱脂した。ジェットブルームを試料表面に照射することで窒化処理を施した。処理時間は2 hとした。

処理後の試料硬さの評価には、マイクロVickers硬さ試験器 (フューチュアテック社 FM-300) を用いた。酸化層の測定には、X線光電子分光分析装置 (サーモフィッシャーサイエンティフィック社 K-Alpha) を用いた。

3. 結果および考察

真空パージの効果を検証するために、真空パージを行った場合と真空パージを行っていない場合を比較した。図4(a)および図4(b)はそれぞれ真空パージをした場合と真空パージをしていない場合の窒化処理後の写真である。図を見ると、プラズマ照射点中心に直径5 mm程度の灰色の領域 (破線の円内部) が形成されている。この領域は化合物層であると考えられる。また、外側には褐色の領域 (破線の円と実線の円の間のドーナツ領域) が形成されている。これは容器内面や電極表面等に付着している残留酸素によって形成された酸化層であると考えられる。この褐色の領域を比較すると、真空パージを行ったものは、真空パージを行っていない

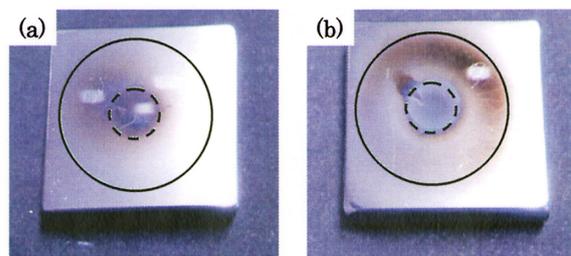


図4 処理後の試料の外観。(a)真空パージあり。(b)真空パージなし。

いものに比べて、明らかに薄くなっているのがわかる。これは、真空パージにより処理雰囲気中の残留酸素が低減され、その結果周辺部の酸化が抑制されたことを示唆していると考えられる。

外觀の比較で真空パージを行うと褐色領域が薄くなっているように見えるが、元素分析をして定量的に比較を行うためにXPSを用いた。図5は褐色領域（照射中心から6mmの位置）における酸素濃度の深さ方向分布をXPSにより分析した結果であり、横軸はアルゴンスパッタ時間のため表面からの深さ方向に対応する。図より真空パージをせずに処理を行ったものは深くまで酸化層が存在していることがわかる。しかし、真空パージを行ってから処理を行ったものは酸化層が圧倒的に薄くなっており、スパッタ時間が200 s付近の信号レベルは処理前のものと同程度まで低下していることがわかる。このことは真空パージにより褐色領域が形成されなくなったことを示している。すなわち、褐色領域は残留酸素による酸化層であり、真空パージにより酸化層形成を抑制できたことが実証された。

次に、照射点中心部の灰色領域における酸素濃度の深さ方向分布をXPSによって分析した結果を図6に示す。外側の褐色領域における酸素濃度は下回るものの、灰色領域でもまた有限の酸素濃度が検出された。さらに、図からわかるように、真空パージではこの領域の酸素濃度が低減されていない。従って、この酸素は動作ガス由来である可能性が高い。我々が使用しているガスには微量に酸素が含まれており、それぞれのガスの純度は窒素ガス：99.99%、水素ガス：99.97%である。この微量に含まれる酸素によって中心部分に酸化物が形成されていると考えられる。また、この灰色領域の酸素濃度の低減を目指して、酸素の還元作用がある動作ガス中の水素の流量比を1%から2.5%に増加させて実験を行った。しかし、酸素濃度にほぼ変化はなく、酸素の還元除去は行われなかった。

この領域は窒化鉄を主成分とする化合物層であると

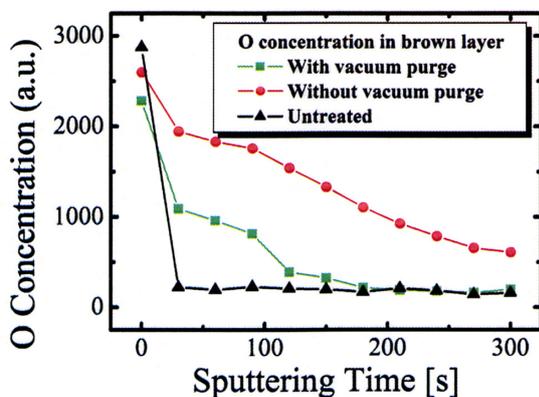


図5 褐色領域における酸素濃度の深さ方向分布。

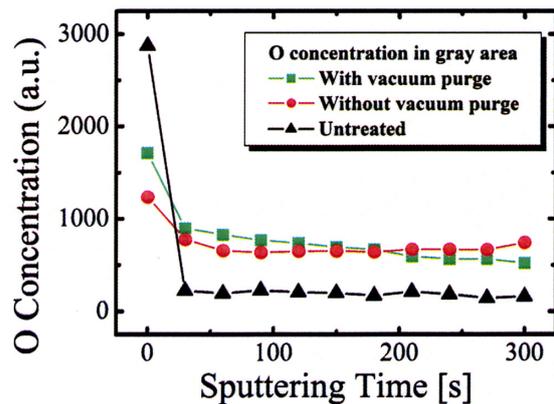


図6 灰色領域における酸素濃度の深さ方向分布。

考えられる。化合物層は μm オーダーで凹凸やポーラスが発生し、表面積の増加によって付着酸素が増加している可能性がある。この事実とは無関係に、本技術の実用化のためには化合物層の形成を制御する必要がある、多くの場合は化合物層を形成しない「光輝窒化」の達成が望まれる。これが達成されれば、化合物層自体が形成されなくなるため灰色領域の酸素濃度の問題はなくなると考える。

また、真空パージ後の試料は窒化され、表面硬化を達成していることも確認している。真空パージによる酸化抑制の再現性もよいことが分かっている。

4. 結言

我々が開発を進める大気圧プラズマ窒化処理法において、非真空のため残留酸素による表面酸化が問題となっていた。これを解決すべく、今回我々は局所密閉装置を開発した。この装置により、大気圧プラズマ窒化を行う前に処理雰囲気を真空パージすることが可能となった。

真空パージの効果を検証すべく真空パージを行って処理した試料と真空パージを行わず処理した試料を比較した。両方の試料に共通してプラズマ照射点中心に灰色の領域ができており、その外側に褐色の領域が形成されていた。灰色の領域は化合物層、褐色の領域は残留酸素による酸化層であると考えられる。この褐色領域を比較すると、真空パージを行った後に処理を行った試料は明らかに薄くなっていた。また、定量的比較を行うためXPSでこの褐色領域を比較したところ、真空パージを行っていない試料は深くまで酸素が存在しているのに対し、真空パージを行った試料は酸素濃度が圧倒的に薄くなっていた。このことから、真空パージによって酸化を抑制できたと考えられる。同様に、灰色の領域をX線光電子分光で比較したところ、真空パージを行った試料と真空パージを行っていない試料に酸素濃度での違いは生じなかった。このことから、灰

色の領域の酸素濃度低減は真空パージによらないと考えられる。また、再度実験を行い再現性の確認も行った。

以上の結果から、真空パージにより酸化が抑制されたことが証明でき、真空パージの有効性が検証できた。

参考文献

- 1) 日本熱処理技術協会編「はじめて学ぶ熱処理技術」, 日刊工業新聞社 (2005)
- 2) 河田一喜「本当によくわかる窒化・浸炭・プラズマCVD高機能表面改質法の基礎と応用」, 日刊工業新聞社 (2012)
- 3) H. Nagamatsu, R. Ichiki, Y. Yasumatsu, T. Inoue, M. Yoshida, S. akamine, and S. Kanazawa: *Surf. Coat. Technol.* **225**, 26 (2013)
- 4) Y. Yoshimitsu, R. Ichiki, K. Kasamura, M. Yoshida, S. Akamine, and S. Kanazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 030302 (2015)
- 5) 井上貴史, 市來龍大, 三谷将樹, 吉田昌史, 赤峰修一, 金澤誠司: *熱処理* **55**, 165 (2015)
- 6) K. Kitamura, R. Ichiki, T. Tsuru, S. Akamine, and S. Kanazawa: *Proc. 21st Intl. Conf. Gas Discharges and their Appl.*, 429 (2016)

Introduction of Vacuum Purging System to Atmospheric-Pressure Plasma Nitriding

Ryuta Ichiki, Tatsuyuki Nakatani*, and Seiji Kanazawa

*Division of Electrical and Electronic Engineering, Oita University
700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan*

**Research Institute of Technology, Okayama University of Science
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

(Received October 24, 2017; accepted December 4, 2017)

The atmospheric-pressure plasma nitriding has suffered from an issue that the nitrided metal sample is oxidized owing to residual oxygen existing the treatment atmosphere so that the nitriding quality depends on the experimental conditions such as humidity. Therefore, we addressed to inhibit the oxidation by vacuum purge. We developed a vacuum purging system designed dedicated for the atmospheric-pressure plasma nitriding. As a result, we succeeded in inhibiting oxidation by vacuum purge.

Keywords: atmospheric-pressure plasma, nitriding, vacuum purge.