

高密度プラズマ窒化装置の窒化特性に関する研究

(第2報)

宮川 和幸・星野 昌子・木島 一広

Study on Quality of Nitriding by High-density Plasma Nitriding Apparatus

(2nd Report)

Wako MIYAGAWA, Shoko HOSHINO and Kazuhiro KIJIMA

要 約

高密度プラズマ窒化装置の特性を把握するため、凹凸形状を有する試料等に窒化処理を行った。その結果、深穴において窒化速度は遅くなるが処理自体は可能であり、SUS304 に対してシュウ酸による電解エッチングを施すと、窒化処理速度の高速化が見られた。また、市販されている他のプラズマ窒化処理装置と比較した場合、同程度の性能を有しており、十分な実用性を有していることがわかった。

1. 緒 言

プラズマ窒化処理では表面にスケールの付着がなく、処理前と同様に銀白色の金属光沢が保持される¹⁾。また、ガス窒化と比較して短時間で処理が可能になるなどの優れた特性により、県内においても本処理を選択する企業が増加している。当所ではワイエス電子工業株式会社が開発したプラズマ窒化装置を用いて種々の硬化処理について検討を行ってきた²⁾。昨年度は高密度プラズマ窒化処理における処理状況の把握を目的として、窒化処理の際に生成されるNHラジカルの量に着目し、窒化処理条件の判別に利用できるか検討を行った。本年度は当該装置の基本的性能を把握し、他方式のプラズマ窒化装置と比較することを目的として、凹凸を有する試料ならびにSUS304への窒化処理特性の調査を行った。

2. 実験方法

今回使用したプラズマ窒化装置を図1に示す。装置左側の丸い部分が真空チャンバであり、チャンバ内にて窒化処理を行った。今回の高密度プラズマ窒化処理条件は、以下のとおりである。

N₂ : H₂ 500:20 (cc/min)
炉中の気圧 80 (Pa)
試料台温度 773 (k)
プラズマ電圧 RF:230 (V) , DC:500 (V)



図1 プラズマ窒化装置

2-1 SKD61における窒化特性

凹凸部の窒化状況を調べることを目的として、SKD61製スリーブを用いて高密度プラズマ窒化処理を行った。その形状を図2に示す。今回は穴径がφ2.0,4.0,6.0の3種類を用いた。SKD61の組成を表1に示す。これらはHRC60~63に調質済みであり、アセトン中で超音波洗浄したものを供試体とした。

高密度プラズマ窒化処理時間は2hr, 4hr, 8hrおよび32hrであり、炉中冷却した後取り出した試料の断面が検鏡面となるよう切断・樹脂包埋した。その後エメリーペーパーによる研磨およびアルミナを用いたバフ仕上げを行い、金属顕微鏡による組織観察、マイクロピッカース

硬度測定用試料とした。組織観察の際にはナイターにて約 30sec エッチングを行った。組織観察には倒立型金属顕微鏡（株式会社ニコン EPI PHOTO）を用い、硬度測定には薄膜用微小硬度計（株式会社アカシ MVK-G3500AT）を用いた。また、断面における各元素の分布を調べる目的で X 線マイクロアナライザ（日本電子株式会社, JXA-8900RL）を用いた。

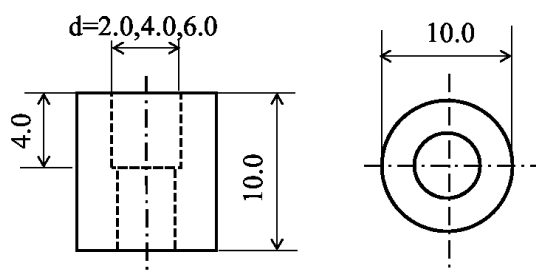


図2 試料形状

表 1 SKD61 の組成 (単位: wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co
0.35	0.80	0.25	0.03	0.02	-	4.80	1.00	-	0.80	-
~	~	~	以下	以下	-	~	~	-	~	-
0.42	1.2	0.5				5.5	1.5		1.15	

2-2 SUS304 における窒化特性

窒化処理には $t=3.0$ 12×24mm 程度に切断した SUS304 板材を用いた。SUS304 は窒化処理面をエメリーペーパーにて #2,000 まで研磨し、 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨したものと、その後 10% シュウ酸を用いて 30sec 電解エッチングしたものの 2 種類を高密度プラズマ窒化処理した。窒化処理後、樹脂にて包埋処理し、2-1 と同様にバフ仕上げまで行い、10% シュウ酸で電解エッチングし反応層の観察を行った。硬度測定、組織観察は 2-1 と同様に行った。

3. 結果および考察

3-1 SKD61 への窒化特性

3-1-1 処理時間と実用窒化深さ

組織観察結果を図 3 に示す。

高密度プラズマ窒化によって形成された拡散層は、処理時間に比例して厚くなってきていることが確認できる。また、処理時間 32hr の場合、表面直下に白色の層が形成されているが、これは硬質かつ脆い特性を有している化合物層であると考えられる。また、組織写真より窒化物の生成が見られ黒色化した層の厚さを計測した。

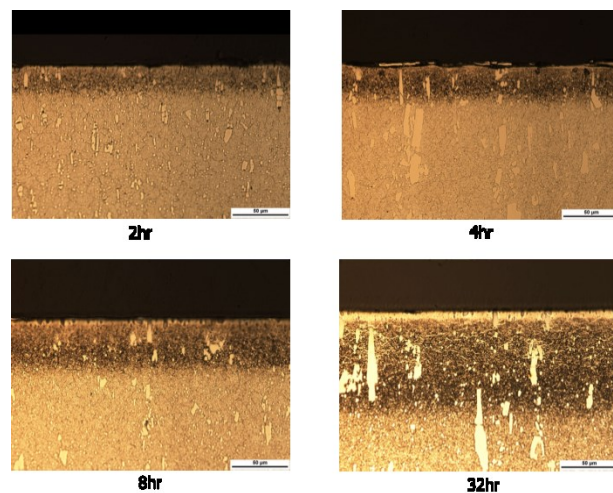


図 3 組織観察結果

窒化層の厚さを D 、処理時間を t とすると

$$D \propto t^{1/2}$$

の関係が存在する³⁾。そこで、図 3 より得られた値と処理時間の平方根をグラフにしたものが図 4 である。今回得られた結果から、窒化層の厚さは処理時間の平方根に比例することが確認できた。

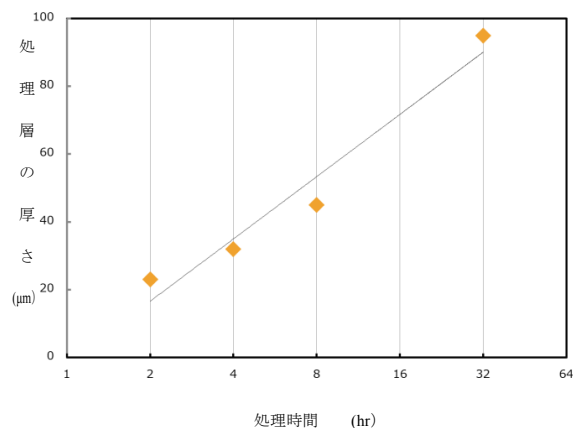


図 4 窒化深さと処理時間

図 5 は表面からの硬度測定結果である。処理時間 2hr においては表面から $10\mu\text{m}$ の位置で最大硬度を示したが、その硬度は $1,000\text{HVM}0.025$ 程度である。それに対して、処理時間 4,8,32hr においては $1,300\sim 1,400\text{HVM}0.025$ 程度の硬度を示した。今回の実験では、処理時間 4hr と 8hr の試料の硬度測定結果にほとんど差異が見られなかった。しかし、図 3 に示すとおり、金属組織を観察した結果においては、処理時間に応じた差異が生じている。金属組織を観察して得られた窒化物の生成領域は $20\sim 30\mu\text{m}$ であり、硬度測定結果からはより深い領域においても硬度の上昇が見られることから、窒化物が生成した領域以外においても硬度の上昇があることがわかる。また、処理時間 32hr の場合、硬化領域は $100\mu\text{m}$ 程度ま

で広がっており、硬度の変化率も緩やかになっている。

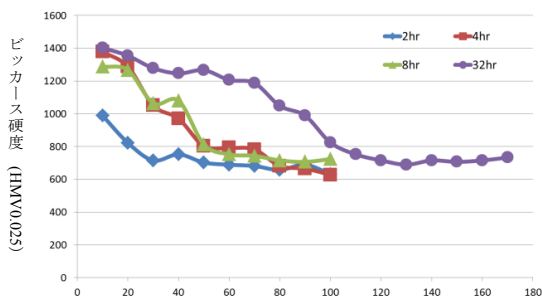


図5 処理時間と硬度分布

3-1-2 穴部における窒化状況の変化

図6に2hr 高密度プラズマ窒化した試料における N, Fe の分布状況を示す。穴径はそれぞれφ6, φ2 であり、深さは4mmである。両者の N 分布状況を比較すると、φ6 の試料においては穴の内面下端まで一様に分布していることが確認できるが、φ2 の試料においては穴の内面中程から N の凝集が少なくなってきたことが確認できる。このことから、本手法においては高密度プラズマにより窒化を行っているが、凹凸が存在する場合はプラズマの発生密度が一様でないことが確認できる。そこでφ2 の試料に対して処理時間を変化させて組織を観察した結果が図7である。処理時間が2hr, 4hr, 8hr, 32hr と増加していくにつれて穴内面に生成される黒い窒化物の量が増大してくることが確認できる。また、穴内面の下端部に注目すると、処理時間の長時間化につれて窒化が進行してきており、4hr の処理で約5μm, 8hr で約10μm程度の窒化層が得られており、32hr では50μm以上の窒化層が得られている。このことから、高密度プラズマ窒化処理することにより、穴径φ2, 深さ4mm という試料においても穴内面を窒化することが可能であることが明らかとなった。

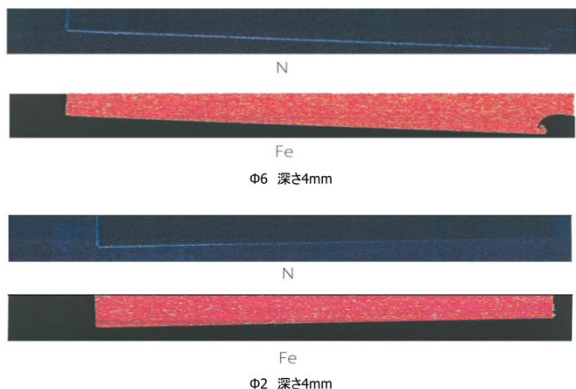


図6 穴径による N, Fe の分布状況の相違

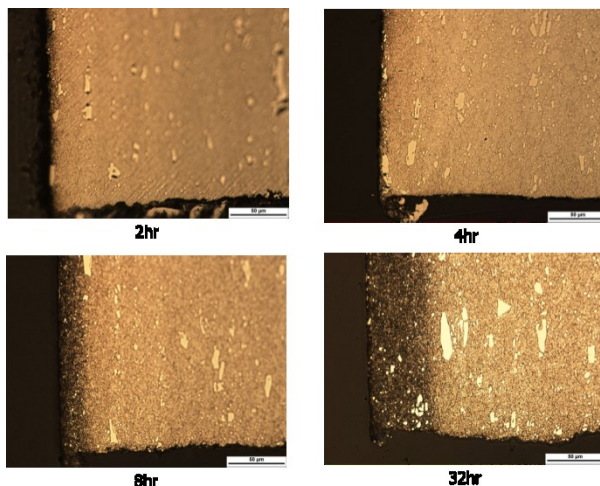


図7 穴内部下端における組織の比較

3-2 SUS304 への窒化特性の向上に関する検討

SUS304 は耐食性、加工性に優れ、幅広い用途に使用されるオーステナイト系ステンレスの代表的な鋼種である。優れた耐食性は、数 nm の不動態被膜が表面に存在することによるが、逆に窒化を困難にする要因でもある。そこで、この不動態被膜の影響を調べることを目的として、高密度プラズマ窒化を行った。供試体は2-2において述べたものである。その硬度測定結果を図8に示す。

処理時間4hr, 32hr の試料では、研磨のみで窒化処理した場合よりエッチング処理した後窒化処理した試料において、硬化層が深くなっていることが確認できる。また、高密度プラズマ窒化処理時間が8hr の場合、研磨のみの場合表面から20μm程度まで硬度に変化が生じているが、エッチング処理した試料においては20μmでは250HV0.025程度となり、研磨のみの試料よりも硬化していない。しかしながら、表面から10μmにおいては研磨のみの試料よりも遙かに高い約900HV0.025という値を示しており、エッチング処理の影響が見受けられる。これらの結果から、エッチング処理を施すことにより、SUS304 表面の酸化皮膜が除去され、窒化速度の向上に寄与すると考えられる。

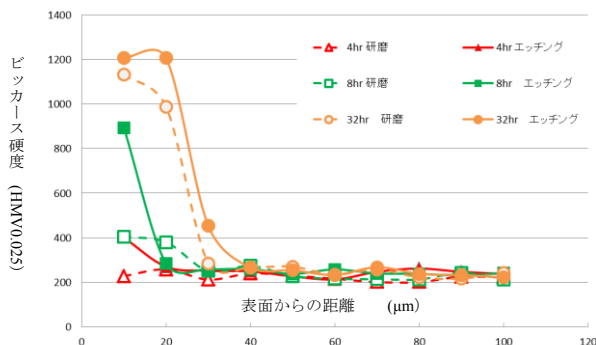


図8 処理時間および前処理による硬度の変化

3-3 他のプラズマ窒化方式との比較

これまで当所では県内企業が開発した高密度プラズマ窒化方式について検討を行ってきた。しかしながら、これまでもプラズマ窒化方式（イオン窒化方式）を用いた大型の熱処理炉が市販されている。実用化を考慮すると、現在市販されている装置による窒化と高密度プラズマ窒化方式による場合で、どのように特性が異なるかについて把握しておく必要がある。そこで、SKD61をそれぞれの方式で窒化処理した場合について比較した。今回イオン窒化方式と、ラジカル窒化方式である。なお、イオン窒化方式については、株式会社北熱の技術資料を、ラジカル窒化方式については日本電子工業株式会社の技術資料を引用した⁴⁾。

窒化した試料の表面からの硬度を比較した結果が図9である。高密度プラズマ窒化処理においては、処理時間が2hrの場合実用窒化深さは20 μm 程度であり、イオン窒化、ラジカル窒化の実用窒化深さが50 μm 程度である。また、高密度プラズマ窒化で4hr処理した場合は、実用窒化深さは約60 μm となり、同等の硬化層が得られることがわかる。この結果を比較すると、高密度プラズマ窒化処理はイオン窒化、ラジカル窒化と同程度の窒化能を有していると考えられる。

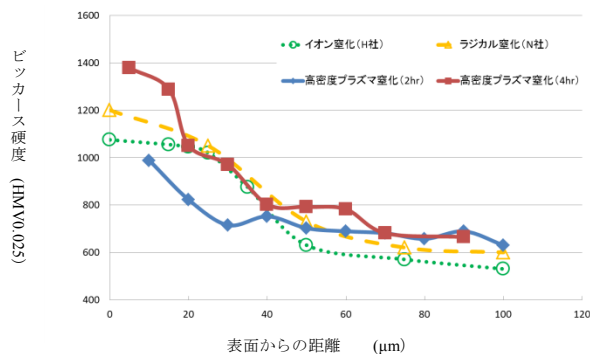


図9 処理方式と硬度分布

4. 結 言

高密度プラズマ窒化装置を用いて、凹凸を有するSKD61に窒化処理を行った。また、SUS304にも窒化処理を行い、その特性と窒化処理を高速化する要因について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) SKD61に対して高密度プラズマ窒化処理を施すと、32hrで100 μm 程度の実用硬化層深さが得られた。
- (2) 深穴に対してはプラズマが侵入しにくくなり、処理速度は遅くなるが、窒化は可能である。
- (3) SUS304では、32hrの処理時間で約30 μm の硬化層が得られた。シュウ酸による電解エッチングを施すこ

とにより、処理速度を高速化することができた。

- (4) 他のプラズマ窒化（イオン窒化）方式と比較して、同等以上の効果を得ることができ、本装置の有効性が確認できた。

本実験を実施するにあたりご協力いただいた、ワイエス電子工業株式会社代表取締役杉田良雄様、山梨大学医学工学総合教育部津久井啓介様に深謝いたします。

参考文献

- 1)例えば <http://www.tokai-ion.co.jp/technology/>
- 2) 例えば 河西ら：山梨県工業技術センター研究報告，№25，p6-12 (2011)など
- 3) 田中一義ら：物理化学，丸善，P433-435，(2010)
- 4)<http://www.hokunetsu.com/public/products/pdf/bklt-nitride-1009.pdf>
- 5)<http://www.ndkinc.co.jp/j8.html>