

高速窒化処理による金属表面硬化層の開発 (第1報)

山口貴嗣、細野幸太、大津崇

Development of Metallic Surface Hardened Layer by High-Speed Nitride Processing (I)

Takashi Yamaguchi, Kota Hosono and Takashi Otsu

マイクロ波および電子ビームをプラズマ源とした、窒化処理法の検討を行った。マイクロ波を用いた SUS420J2 試験片における窒化実験では、サンプル表面の窒化は確認できなかった。一方、電子ビームを用いた同試験片における窒化実験においては、窒化が確認された。また、電子ビーム加工装置に加熱機構を導入し、同様の窒化実験を行い加熱が窒化に及ぼす影響について検討した。

1. はじめに

素材表面を窒化させる手法は、金属材料表面の硬度を増し、製品の耐久性を向上させることから広く用いられている。窒化処理方法は、ガス窒化、塩浴軟窒化、ガス軟窒化、ガス浸硫窒化、プラズマ窒化などがあり、用途に応じて様々な分野で用いられている。

ガス窒化は、アンモニアガスを 500~550℃で分解して生成したガスに、サンプルを 25~150 時間加熱処理する方法で、分解時の窒素は鉄表面に吸着され、内部に拡散し窒化層が生成する機構となっている。このときのアンモニアガスの解離反応は次の式で表される。



この処理方法の特徴は、Fe-Al-N および Fe-Cr-N の化合物の生成をベースとしていることで、特にクロムの多い鋼種で最適であることが挙げられる。また、他の処理法に比べ深い硬化層 (0.1~0.8mm) が得られるため耐摩耗性・耐疲労性が高い半面、窒化層の最表面層に白層がつきやすいため、後加工が必要となるという欠点も有している。

塩浴軟窒化はシアン化カリウムや炭酸カリウムなどをチタンるつぼに入れて溶融し、この中に空気を吹き込みながら処理を行う方法で、570℃前後の温度で 30~240 分程度処理を行った後、油冷か水冷を行う方法である。ほとんどすべての鋼種に適応可能な処理であるが、シアンを使用するため安全面に問題があったが、最近ではシアン公害をゼロにした処理も開発されている。他の処理と大きく異なる点は、素材に対して窒素と炭素が同時に侵入し、炭窒化物が形成されることが特徴である。

ガス軟窒化処理は、塩浴軟窒化のシアン公害問題が提起されたために、代替技術として開発されたもので、ガス窒化とは異なりクロム等をほとんど含んでいない炭素鋼などを主体として処理することが多い処理である。この方法は、急熱型変性ガスあるいは有機溶剤の熱分解によって生成した浸炭性ガスまたは窒素ガス雰囲気中

アンモニアガスを 30~50% 添加、550~600℃の温度範囲で 1~5 時間加熱保持し、窒素を侵入拡散させることにより、表面に炭窒化物を形成させる処理である。窒化に際しては炭素の存在が窒素の拡散を促進する役割は大きく、この点がアンモニアガスのみによるガス窒化と異なっている。この処理方法は塩浴軟窒化と同様の炭窒化層の形成を目的としているが、液中処理でないため表面に付着物がつくことがなく、ポーラスの無いきれいな表面に仕上がるが、ガス窒化に比べて比較的浅い硬化層 (8~15μm) となる。

ガス浸硫窒化は窒化性ガス (アンモニアガス等) + 浸硫性ガス (硫化水素ガス等) の混合雰囲気ガス内において 400~580℃の加熱によって行う処理で、窒素拡散硬化層または窒化化合物層の上に、固体潤滑性のある浸硫層 (2~3μm) を形成させる窒化処理である。他の窒化処理と同じく耐摩耗性・耐疲労性・耐食性等の特徴を有しているが、特に浸硫層の形成による潤滑機能が必要とされる用途への適用が多く見られる。

プラズマ窒化はイオン窒化とも呼ばれ、1~10torr の窒素混合ガス (窒素+水素、等) 雰囲気炉内で、炉体を陽極、製品を陰極にして数百ボルトの直流電圧を加え、グロー放電を発生させることにより窒素プラズマを生成させ、窒化を行う手法である。プラズマ化 (イオン化) されたガス成分は電位ドロップにより加速され、製品に衝突して加熱、同時に起こるスパッタリング作用などにより表面に窒化鉄が生成、および内部へと窒化層が形成されていく。多種の材質に適用可能で、窒化層を比較的短時間 (3~72 時間程度) で生成される。部分的な窒化防止は、軟鋼板などでカバーするのみで実現できることから汎用性が高く、350~590℃程度の処理であるため、ひずみ量が極めて少ない。また、真空中での処理であるため、製品の表面状態が良好で、後処理の工程が不要である。この処理方法は、原料に有害な物質の使用がなく、汚水等の排出もないため非常にクリーンである。

このように多くの方法がある中で、特にプラズマ窒化において新しい手法が検討されている。

浦尾らは、500°Cで窒素-水素雰囲気において、マイクロ波照射を5時間を行うことで、SCM420鋼に約0.6mmの窒化膜(硬さはHv700以上)が形成されることを報告している。¹⁾ J.Musilらは、400~550°Cで窒素-水素雰囲気において、ECRを用いたマイクロ波照射(バイアス-500V)を約2時間を行うことで、低合金鋼に約0.1mmの窒化膜が形成されることを報告している。²⁾ 同様にM.Vilagránらは、450°Cで窒素-水素雰囲気において、ECRを用いたマイクロ波照射を約50分間を行うことで、SUS316鋼に硬度Hv850以上の窒化膜が形成されることを報告している。³⁾

またプラズマ窒化のイオン源として電子ビームを利用する研究例も近年増えてきている。

原らは、電子ビームをプラズマ発生源とし、500°Cで窒素ガス雰囲気において、SKD61鋼の窒化に成功している。⁴⁾ M.S.J.Hashmiらは420°Cで窒素-アルゴンガス雰囲気において、アノードに約2000Vの大電圧をかけることにより、大量の窒素プラズマを生成させることによりSUS316鋼に約30μmの窒化層の形成に成功している。⁵⁾ 同様にR.A.Megarらは460°Cで窒素-アルゴンガス雰囲気においてSUS316鋼を用いた実験を行っている。R.A.Megarらの手法は低真空状態にすることにより単位体積あたりの窒素密度を向上させ、効率よく窒素プラズマを発生させるもので、20μm/h^{1/2}以上の高速窒化が可能であると報告されている。⁶⁾

本報では、マイクロ波および電子ビームを窒素プラズマ源として利用したこれら報告を基に、刃物製品に多く用いられているSUS420J2材料の表面高度向上を目的とした、低温かつ高速な窒化について検討した。

2. 実験

2.1 試験片の作製

表面処理を行う基材として、市販されているSUS420J2鋼材を使用した。合金の組成はJISに示されている範囲内であった^{7),8)}。

試験片はワイヤーカット放電加工機を用いて長さ20mm、幅20mm、厚さ1.0mmの形状を切り出し、試料表面はJIS#800番までの仕上げを行った。

2.2 マイクロ波窒化システムの作成

既存のマイクロ波炉(株式会社共栄電気炉製)をベースとして、チャンバー内にガラスチャンバーを取り付け、試験サンプルを設置できるようにした。ガラス素材は、パイレックス製でマイクロ波をほとんど吸収しないとされている。また、窒素の導入口および排気口を付けて減圧状態での実験を可能とした。既設の温度測定部はR熱電対であったがマイクロ波の影響を受けやすかったため、装置外から測定可能な放射温度計を設置した。また、放射温度計の計測波長が透過可能なように、測定窓材料にはフッ化バリウム(BaF₂)製のものを使用した。(図1)

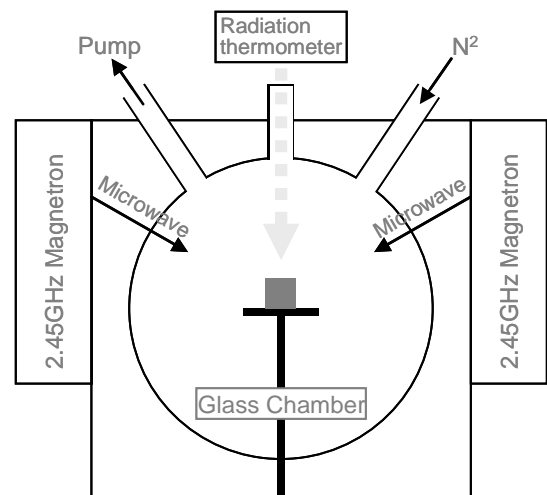


図1 マイクロ波窒化システム

2.3 マイクロ波による窒化処理

今回作成したマイクロ波窒化システムを用い、SUS420J2試験片を用いて実験を行った。マイクロ波により試験片が加熱されることから、試験片温度および試験時間を変えて窒化処理の検討を行った。

窒素の拡散深さについては、株式会社堀場製作所製グロー放電発光分光分析装置JY-500RFを用い、深さの補正には株式会社キーエンス製レーザー顕微鏡VK-9700/VK-9710システムを用いた。

2.4 電子ビーム加工装置による窒化試験

株式会社ソディック製電子ビームPIKA面加工装置EB300を用い、アルゴン-窒素(49%)の雰囲気ガスを用いて窒化実験を行った。電子ビーム出力、真空度、温度およびパルス回数について検討を行った。

また、窒素の拡散深さについては、マイクロ波での実験と同様の方法を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 マイクロ波を用いた窒化

SUS420J2試験片を用いた窒化実験の結果を図2に示す。1時間の試験を行ったがどの温度においてもほとんど窒化が進んでないことがわかる。573Kの試験においてわずかに窒化しているように見えるものの数nm程度

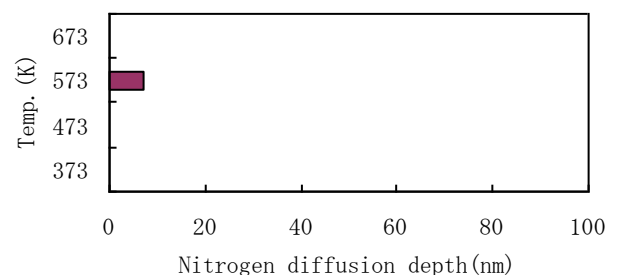


図2 マイクロ波窒化における温度と窒素拡散量

であることから誤差の範囲であると考えられる。

また、一般的に拡散は熱による影響が最も強く現れることから、673Kにおける窒化実験についてマイクロ波照射時間を延ばし、その傾向を見た。(図3)

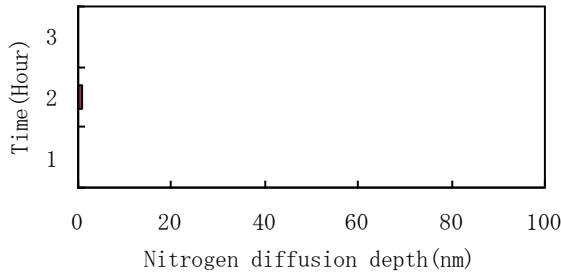


図3 マイクロ波窒化における照射時間と窒素拡散量

この実験においても、窒化の傾向は見られず、今回の実験においては長時間照射を行っても窒化が進まない結果となった。本装置については、さらにバイアス電流を印加可能とする改良を検討しているところであるので、そちらの結果に期待したい。

3. 2 電子ビームを用いた窒化

SUS420J2試験片を用いた電子ビーム窒化実験をおこなった。それぞれの試験について1000パルスの実験を行った。試験時間は約4時間程度であった。まず最初に、電子ビーム強度を変えて実験を行った。(図4)

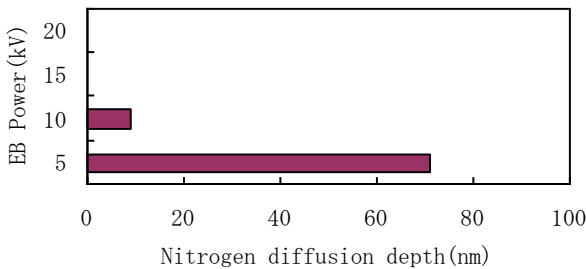


図4 電子ビーム窒化における照射強度と窒素拡散量

照射強度以外の条件は基板温度が約373K、ガス圧力は0.05Paであった。ビーム強度が強いほど窒素が侵入するかと考えられたが、逆に拡散深さが減少する結果となった。これは、本装置が電子ビーム発生時にコンデンサに溜め込まれた電圧を一気に開放させて加工を行うため、窒素プラズマの発生はあるものの、窒素拡散と共に、表面窒素を叩き出すほどの強さであることを示している。また、逆に5kV以下での実験も行ったが、パルス放電が安定して行うことができなくなったため、これ以下のビーム強度の設定は難しかった。

また、チャンバー内のガス圧力を変化させて窒素拡散の傾向を検討した。(図5)

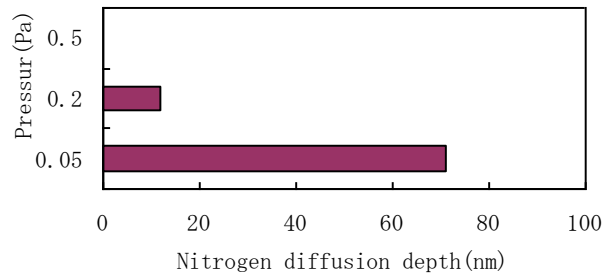


図5 電子ビーム窒化における圧力と窒素拡散量

電子ビームの強度を5kVと固定して実験を行ったが、ガス圧力が高くなるにしたがって、拡散されにくくなっていることがわかる。これは、ビーム強度の実験のときと同様に、窒素プラズマが多く生成されたことにより、拡散と同時に多くの叩き出しが起こったことによるものだと考えられる。

さらに、電子ビーム窒化における基板温度の影響を調べるために基板加熱機構を導入して実験を行った。基板温度と窒素拡散量の関係を図6に示す。

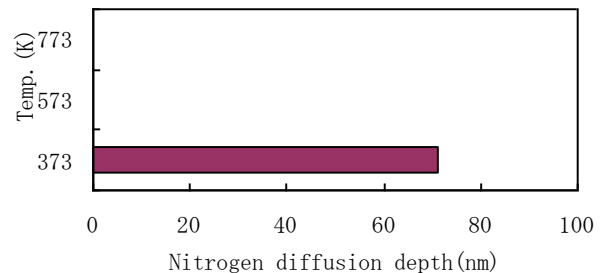


図6 電子ビーム窒化における基板温度と窒素拡散量

基板加熱機構の導入によって、基板温度は何も制御しない状態でも373K程度に上昇することがわかった。基板加熱を行っていないものと比較すると、573Kおよび773Kでの実験ではほとんど窒素の拡散が見られていない。窒素拡散は温度に比例して多くなると見込まれていたが、逆に拡散速度が速まって侵入量よりも離脱量が多くなり、素材表面に残らなくなったためと考えられる。

これら結果から、現在の電子ビーム窒化では窒素拡散に不利な状況となっているが、先に示した文献等でも行われているようにバイアス電圧をかけることにより、解決すると考えられ、このための装置改良を行っているところである。

4. まとめ

SUS420J2 材料を対象とした、マイクロ波および電子ビームを窒素プラズマ源とした窒化を検討し、以下の結果を得た。

- 1) マイクロ波のみで窒化実験を行った結果、温度や試験時間を変えても、今回は窒化層の形成は観察されなかった。
- 2) 電子ビームでの窒化実験を行った結果、本装置での電子ビーム出力が低いほど、窒化層が形成されやすかった。
- 3) 電子ビーム加工機に加熱機構を導入して実験を行ったが、高温状態での窒化では窒化層が形成され難かった。

【謝 辞】

本研究で使用した電子ビーム表面加工装置は財団法人 JKA の補助を受けております。また、本研究を遂行するにあたり、越山科学技術振興財団の補助をうけて実施しました。感謝いたします。

【参考文献】

- 1) Khyoupin Khoo, Manabu Takeuchi, Jin Onuki and Ryoichi Urao, *Materials Transactions* **45** (2004) 599-601.
- 2) M. Růžička, J. Vlček, J. Musil, *Surface and Coatings Technology* **156** (2002) 182-184.
- 3) Enrique Campsa, U. Fernando Becerrila, Stephen Muhlb, O. Alvarez-Fregosob, M. Villagrán, *Thin Solid Films* **373** (2000) 293-298.

- 4) Yasuharu Yoshikawa, Tamio Hara and Petros Abraha, *Tribology online* **3** (2008) 348-351.
- 5) Mahfujur Rahman, Julfikar Haider, M.S.J. Hashmi, *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 1645-1651.
- 6) C. Muratore, D. Leonhardt, S.G. Walton, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, R.A. Meger, *Surface and Coatings Technology* **191** (2005) 255-262.
- 7) 日本規格協会, JIS G 4051, 2005.
- 8) 日本規格協会, JIS G 4303, 2005.

Abstract

The nitriding process method that used the electron beam as a plasma source was examined. In the nitride experiment that used the micro wave, the nitride of the surface of the test piece was not detected. On the other hand, the nitride of the surface of the test piece was detected in the nitride experiment that used the electron beam. Moreover, the heating mechanism was introduced into the electron beam processing device, and the nitride experiment was done. The influence that heating in this device exerted on nitride was examined.