

〈一般研究課題〉 大気圧化におけるステンレス鋼の  
プラズマ窒化処理法の開発  
助成研究者 大同大学 宮本 潤示



## 大気圧化におけるステンレス鋼の プラズマ窒化処理法の開発

宮本 潤示  
(大同大学)

## Development of Atmospheric-Pressure Plasma Nitriding for Stainless Steel

Junji Miyamoto  
(Daido University)

### Abstract :

The plasma nitriding of tool steel under atmospheric-pressure was performed using a dielectric barrier discharge method, resulting in the formation of a uniform nitrided layer. In this study, the crystal structure and mechanical properties of the nitrided layer generated by atmospheric-pressure plasma nitriding were investigated. The results showed that the surface hardness of the tool steel nitrided by the atmospheric-pressure plasma method were increased by more than four times compared with that of the core material. The surface hardness and the thickness of the nitrided layer were values of 1200 HV and 20  $\mu\text{m}$ , respectively. In atmospheric-pressure plasma nitriding the samples at  $\text{H}_2$  gas 1.0 and 1.5 slm, peak of nitrogen atoms solute in  $\gamma\text{-Fe}$  phase were detected without no nitrogen compound peak. Therefore, this treatment method can be achieved the formation of a so-called “expanded austenite phase (S-phase)” .

### 1. はじめに

ステンレス鋼は優れた耐食性や、比較的強度が高いことから生活環境化を含めた様々な環境で使用されている。しかし、ステンレス鋼は焼入れを行った鋼などと比較すると硬さが低く、その耐摩耗性が問題となっている[1]。そのため、近年では表面を硬化する表面改質処理が行われている。表面改質処理には様々な方法が存在するが、本研究ではプラズマ窒化処理に着目し研究を行った。

従来のプラズマ窒化処理は全て真空中で行なわれている[2-4]。そのため、ガス窒化処理法や塩浴窒化処理法などその他の窒化処理法と比べて設備コストが増加することや、リードタイムが増加するなどの問題点が存在する[5]。よって従来の真空環境化ではなく大気圧中でステンレス鋼のプラズマ窒化処理を行う方法を開発した。大気圧中でプラズマ窒化処理することにより、設備コストの削減、またリードタイムが短縮でき、連続処理も可能なことから大きく生産性が向上すると考えられる。真空中でステンレス鋼のプラズマ窒化処理を行う際には、処理温度に応じて生成する窒化層が異なることが明らかとなっている。しかし、大気圧中でステンレス鋼のプラズマ窒化処理を行った際に生成する窒化層の機械的性質や構造はいまだに不明確である。

本研究では大気圧中でステンレス鋼のプラズマ窒化処理を行い、形成された窒化層の機械的性質および構造を明らかとした。

## 2. 本研究で用いた試料, 実験装置および実験方法

### 2.1 本研究で用いた試料

本研究ではオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316を試料として用いた。形状は直径15mm, 厚さ

表1. 試料の化学成分

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
≥0.04	≥0.21	≥1.35	≥0.036	≥0.028	16.94	10.02	2.06	Bal.

5mmの円盤状とした。化学成分を表1に示す。特徴としてCrを多く含むことから表面は不働態被膜でおおわれている。試料表面は窒化処理前に#220~#2000のSiC研磨紙を用いて湿式研磨を行った後、粒径0.3 $\mu$ mのアルミナを用いてバフ研磨を行い、アセトン中で超音波洗浄を5分間行った。窒化処理前の硬さは260HV, 算術平均粗さ $R_a$ は16nm, 最大高さ $R_z$ は107nmであった。

### 2.2 実験装置および実験方法

本研究で用いた実験装置の概要図を図1に示す。電極の周囲を誘電体で多い、電極にバイポーラパルス電圧(本研究では $V_{p-p}$ は5kV程度とした)を印加することによって、試料との電位差によりプラズマを発生させる構造とした。大気圧下では試料表面と誘電体表面の間の距離が火花電圧に大きな影響を及ぼす。このため、距離を1mmの一定とできるような構造とした。チャンバー上部には、ガスを導入させる配管を備えており、窒化処理中には $N_2$ ガスを3 slm, Arガスを5 slm,  $H_2$ ガスをそれぞれ0.25, 0.5, 1.0, 1.5 slm導入し窒化処理を行った。大気圧中

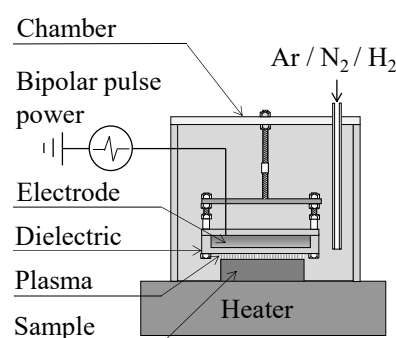


図1. 実験装置の概要図

ではスパッタリングが発生しないことが考えられる。このため、試料表面の不働態被膜の除去を行うため、 $H_2$ ガスを流入させた。窒化処理中は試料の加熱を行う必要があるため、試料の下部にヒーターを設置し、窒化処理中はヒーターの温度を500 $^{\circ}$ Cの一定とした。また処理時間は3時間とし、窒化処理前にチャンバー内の空気をパージするため、5分間Arガスを5 slmで流入し続けた。窒化処理を行った試料は試料表面の粗さを触診式表面粗さ計、表面および断面硬さをマイクロビッカース硬さ試験機、結晶構造をX線回折装置、耐食性を塩水噴霧試験によって評価した。表面粗さ試験では、測定距離を2.5mm, 測定速度を0.06mm/sとした。硬さ試験では、荷重を0.01kgf, 負荷荷重

時間を10sとした。X線回折測定では、測定角度を20.0~80.0°, 走査速度を6.0°/minとし、CuK $\alpha$ 線を用いた。塩水噴霧試験では、塩水のPHを6.8~7.2となるように調整し、噴霧開始後2, 6, 24, 48, 72, 96, 120時間ごとに表面写真を撮影した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 表面写真

図2に未処理および窒化処理後の試料表面の写真を示す。未処理の試料が鏡面であるのに対して、窒化処理を行った試料は鏡面性が失われていた。大気圧化ではスパッタリング作用がほぼ生じないと考えられるため、これは試料表面に生じたひずみおよび化合物によるものであると考えられる。また、水素量を増加することによって表面の黒い膜が減少する傾向がみられたことから、酸化膜が形成していると考えられる。これは、チャンバー内の残留酸素によるものと考えられ、水素量を増加させることにより還元反応が生じたため酸化膜が減少したと考えられる。

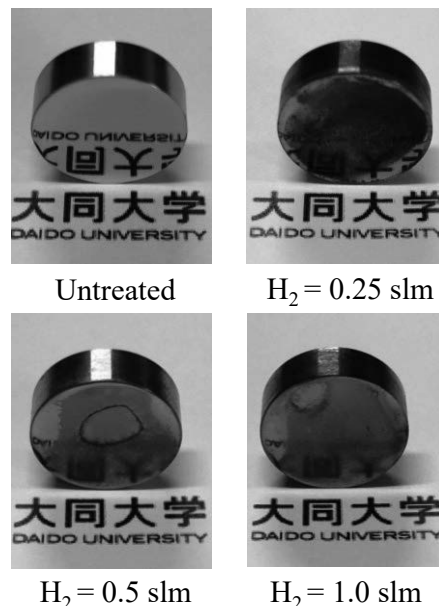


図2. 試料表面写真

#### 3.2 表面粗さ

図3に未処理および窒化処理を行った試料の表面粗さを示す。窒化処理を行った試料はすべて表面粗さが増加した。また、窒化処理した試料の表面粗さは水素量が増加することによって、減少する傾向がみられた。このことから、窒化処理後の試料の表面粗さは、窒化処理したことによる化合物の生成およびひずみの生成に加えて酸化膜が生成したことによって増加したと考えられる。水素量1.5slmのとき表面粗さが最大を示し算術平均粗さ $R_a$ は243nm, 最大高さ $R_z$ は1559nmであった。

#### 3.3 断面硬さ分布

図4に窒化処理を行った試料の断面硬さ分布を示す。窒化処理を行った試料表面の硬さはすべて未処理の4倍以上の1100~1300HVであった。水素量を減少させることにより表面および断面硬さが増加する傾向がみられ、水素量0.5slmの時、表面硬さ1300HV, 有効硬化深さ25 $\mu$ mが得られた。これは水素量が減少することにより相対的に窒素量が増加したことに加えてプラズマ密度が増加し

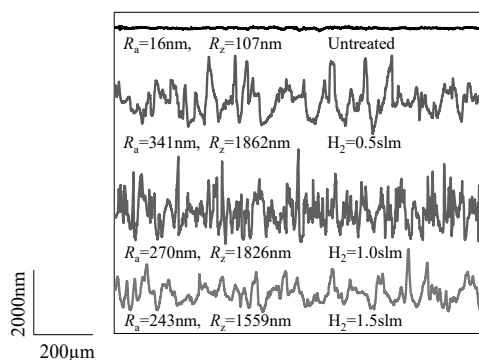


図3. 表面粗さ

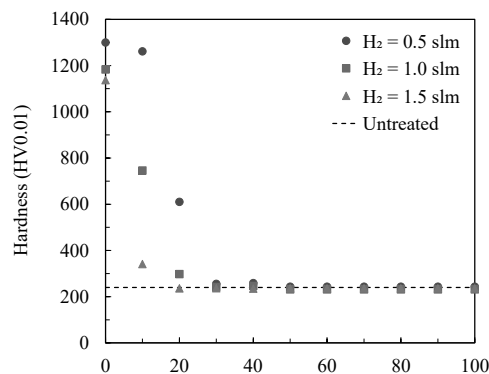


図4. 断面硬さ分布

たことによるものであると考えられる。

### 3.4 X線回折パターン

図5に未処理および窒化処理を行った試料のX線回折パターンを示す。未処理の試料が $\gamma$ -Feのみのピークに対して窒化処理を行った試料はすべて $\gamma_N$ のピークが検出された。真空中におけるステンレス鋼のプラズマ窒化処理において450℃以下で処理を行った場合、S相(拡張オーステナイト相,  $\gamma_N$ )と呼ばれる過飽和に窒素を固溶した窒化層が形成されることが明らかとなっている[6-7]。本研究においても同様にこのピークが検出されたことから、形成された窒化層はS相であると考えられる。

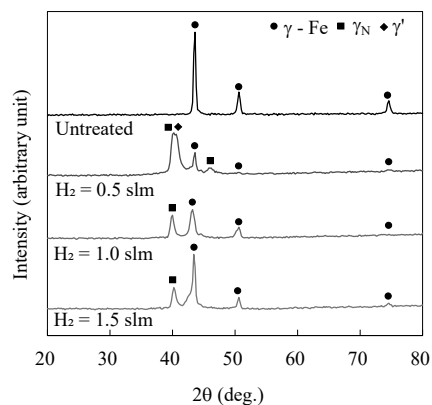


図5. X線回折パターン

しかし、本研究ではヒーター温度が500℃であることから、従来の処理温度に比べて高い。このことから試料表面の温度はヒーターの温度に比べて低いことも考えられる。また、水素量0.5slmのとき、 $\gamma'$ のピークが検出された。このことから化合物が形成されたと考えられる。

### 3.5 塩水噴霧試験の結果

表2に未処理および窒化処理後の試料の塩水噴霧試験の結果を示す。未処理の試験片は試験時間120時間後まで腐食されなかった。しかし、窒化処理を行った試料は腐食が見られた。水素量が増加することでその腐食量が減少することが明らかとなった。これはX線回折パターンの結果より、S相の形成に起因するものであると考えられる。S相が形成することによって耐食性は未処理と同等もしくは、向上することが従来の研究で明らかとなっている[8-9]。本研究ではS相が形成した試験片においても腐食が見られた。大気圧プラズマ窒化処理では、プラズマの制御が困難であり、このことから表面に形成した窒化層にばらつきが生じたと考えられる。すなわち、S相が形成した試料についても、S相だけでなく部分的に化合物が形成し、表面のC<sub>r</sub>濃度が減少していると考えられる。

表2. 塩水噴霧試験の結果

	2 h	6 h	24 h	96 h	120 h
Untreated					
H <sub>2</sub> =0.25 slm					
H <sub>2</sub> =0.5 slm					
H <sub>2</sub> =1.0 slm					

#### 4. おわりに

本研究ではより広範囲にわたる生活環境へのステンレス鋼の適応を目指し、大気圧中でステンレス鋼のプラズマ窒化処理を行い、形成された窒化層の機械的性質および構造を明らかにした。以下に研究のまとめを示す。

- 1) 未処理の試料は鏡面状態であったが、窒化後の試料表面は鏡面状態が失われていた。水素量を増加させることで、表面の着色が減少することが明らかとなった。
- 2) 未処理の試料の表面粗さに対して窒化処理を行った試料はすべて粗さが増加しており、算術平均粗さ240nm~340nm、最大高さ粗さ1500nm~1900nm程度であった。
- 3) 未処理の試料の硬さに対して、窒化した試料の表面硬さは未処理の4倍以上向上しており、最大で水素量0.5slmのとき、1300HVであった。有効硬化深さは水素量が減少するほど増加することが明らかとなった。
- 4) 未処理の試料が $\gamma$ -Feのみのピークが検出されたのに対して窒化処理した試料は $\gamma'$ 、 $\gamma_N$ のピークが検出された。水素量1.0および1.5slmのとき、金属の窒素化合物のピークが検出されていないことから窒化層は拡張オーステナイト層であると考えられる。
- 5) 水素量が増加するほど窒化処理した試料の耐食性が向上することが明らかとなった。また、部分的に腐食されている箇所が見られたことから、窒化層が不均一であることが考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Asgari, A. Barnoush, R. Johnsen, R. Hoel, *Materials Science and Engineering A*, 529 (2011) 425-434
- [2] Z. Xu, X. Liu, P. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, Z. He, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 4822-4825
- [3] L. Wang, Y. Li, Xu. Wu, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 6595-6600
- [4] Santiago Corujeira Gallo, Hanshan Dong, *Vacuum*, 84 (2010) 321-325
- [5] H. Nagamatsu, R. Ichiki, Y. Yasumatsu, T. Inoue, M. Yoshida, S. Akamine, S. Kanazawa, *Surface and Coatings Technology* 225 (2013) 26-33
- [6] L.C. Gontijo, R. Machado, E.J. Miola, L.C. Casteletti, N.G. Alcantara, P.A.P. Nascente, *Materials Science and Engineering A*, 431 (2006) 315-321
- [7] K. Gemma, T. Takahara, M. Kawakami, *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 2885-2892
- [8] Y. Li, L. Wang, J. Xu, D. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 2430-2437
- [9] L. Wang, S. Ji, J. Sun, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 5067-5070