

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：17501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17482

研究課題名(和文) 機械・医療産業に貢献する大気圧プラズマ金属処理技術の学理追求および応用展開

研究課題名(英文) Basic and Applied Study on Metal Treatment with Atmospheric-Pressure Plasmas for Contributing Manufacturing and Medical Fields

研究代表者

市来 龍大 (Ichiki, Ryuta)

大分大学・理工学部・助教

研究者番号：00454439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本プロジェクト開始前は「大気圧プラズマによる鉄鋼の窒化が可能」という事実以外は未知であった。しかし本研究により、基礎的側面では窒化におけるNHラジカルの重要性およびNHラジカルの生成・消滅のシナリオが明らかとなった。また窒素供給量の制御法を確立できた。さらにバリア放電の実用性および高温下における新規挙動が明らかとなった。応用的側面では、医療用金属の硬組織適合性の向上、酸化皮膜を有する金属への窒素ドーピング、さらに浸窒焼入れにおけるボイド形成の抑制とマルテンサイト変態の最適化に成功した。これらの結果により、大気圧プラズマ窒化技術を科学として扱う価値がさらに明確になったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Before the progress of this project, we shared no knowledge on nitriding with atmospheric-pressure plasma. This project has provided the following basic knowledge and techniques to us.

Basic: NH radical is the key radical in the atmospheric-pressure plasma jet nitriding. The control method of nitrogen into metal surface is established. The dielectric barrier discharge is also available for nitriding. The planar barrier discharge shows peculiar behaviors under high temperature that the ignition area is expanded beyond the area of opposite electrode and the filamentary appearance of discharge becomes glow-like.

Technical: Biocompatibility of titanium for medical use is upgraded by plasma-jet nitriding. Stainless steels with oxide film can be nitrided through the reduction of film by hydrogen. Void formation in nitro-quenching can be suppressed by decreasing the production of NH radicals. These achievements established the scientific value of the atmospheric-pressure plasma nitriding.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：大気圧プラズマ 窒化処理 NHラジカル 表面硬化 生体適合性 酸化皮膜 マルテンサイト変態

1. 研究開始当初の背景

金属材料の表面に窒素原子をドーピングし性能向上を図る技術を「窒化処理」と呼ぶ。窒化処理は機械部品や金型の高強度化に使用され、我が国の基幹産業である自動車製造においても必須技術である。また近年、国内外において窒素ドーピングによる医療用金属材料の生体適合性向上について多数報告されている。

我々はこの窒化処理を、真空設備が不要な大気圧プラズマにより達成した。この手法では図1に示すパルスアーク型大気圧プラズマジェットを鉄鋼表面に照射することにより、照射した箇所を選択的に窒素原子をドーピングし窒化処理を施すことができる。これにより従来の大規模設備が必要であった窒化処理と比較し、圧倒的に簡易な窒化プロセスが可能となった。

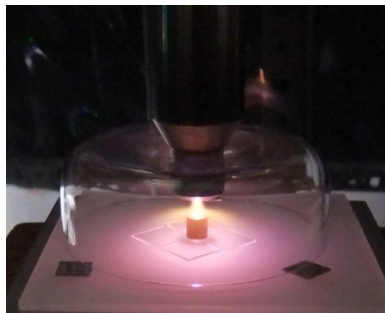
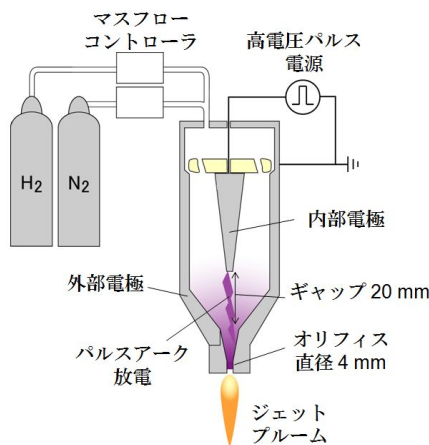


図1 大気圧プラズマジェット。

2. 研究の目的

独自技術であるこの大気圧プラズマ窒化法が、将来の実用化技術として我が国の産業に役立つよう、そのポテンシャルを引き出す必要がある。そのために本プロジェクトでは、プラズマ自体の挙動を調査する「基礎テーマ」および産業応用に向け窒化特性を向上させる「応用テーマ」に分けて研究を推進した。各テーマの具体的な目標及び意義は次章に記載する。

3. 研究の方法

3 - 1. 基礎テーマ

3 - 1 - 1. 水素ガスの役割の明確化と NH

ラジカルの挙動調査

パルスアーク型大気圧プラズマジェット窒化処理では、動作ガスである窒素ガスに水素ガスを 1%程度添加する必要があることが分かっていた。この理由を明確化することが本節の目的である。水素の役割については、下記2つが考えられる。

役割1：NH ラジカルの生成

役割2：処理雰囲気中の残留酸素および試料表面の酸化膜の還元除去

役割1の調査のため、NH ラジカルからの発光強度を発光分光法により観測した。観測場所はノズル先端から発生するジェットブルームおよび電極内部のパルスアーク放電であり、後者の観測のために図2に示す窓付きのノズルを開発した。発光強度の水素添加量依存性を調査し、素過程について考察を行った。

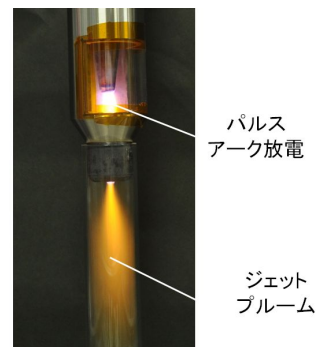


図2 窓付きジェットノズル。

また、上記の調査により NH ラジカルの生成量が増減する条件を見出し、鉄鋼表面に供給される窒素濃度がそれに追従するかを調査することにより、NH が真に窒化処理を進めるキーラジカルであるか否かを明確化した。

役割2の調査のため、通常の鉄鋼よりも明確な酸化被膜を有するオーステナイト系ステンレス鋼への窒素ドーピングを試みた。この際、動作ガスに添加する水素ガスを 0~5%の範囲で変化させ、酸化皮膜の除去について調査を行った。

3 - 1 - 2. 異なる大気圧プラズマモードによる窒素ドーピングの可能性の調査

パルスアーク型プラズマジェットの素過程調査のみでは、大気圧プラズマによる窒化の体系的な解明にはならない。そこで図3に示す典型的な大気圧プラズマモードである

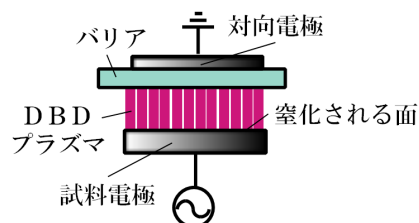


図3 誘電体バリア放電。

誘電体バリア放電による窒化処理の可能性を探り、プラズマジェットとの相違を明らかにすることで素過程の解明の一助とした。

3 - 2 . 応用テーマ

3 - 2 - 1 . 複雑形状材料への窒素供給法の開発

従来のプラズマ窒化法に用いられる低圧プラズマと比較し、我々が用いる大気圧プラズマは大気圧由来の噴流により NH ラジカルを強制的に輸送できると考えられる。これにより、細穴やスリットの内壁といった複雑形状部材の表面も硬化ができれば、これまでにない金型の長寿命化技術につながると考え研究を行った。図4に示すように直径2,1 mm、長さ10 mmの貫通穴を鉄鋼試料に施し、外部から穴に向けてプラズマジェットを照射した。2 hの処理後、試料を切断し、穴内壁の硬さ分布を測定した。

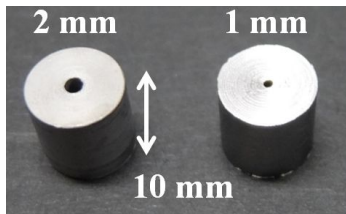


図4 貫通穴を有する鉄鋼試料。

3 - 2 - 2 . プラズマジェット浸窒焼入れによるマルテンサイト相形成の最適化

炭素の代わりに窒素により焼入れを行う浸窒焼入れ技術が近年普及しており、我々の大気圧プラズマ窒化法でも原理的に可能であることが分かっていた。しかし、プラズマジェット照射中心付近にマルテンサイト相を形成するには至っていなかったため、プラズマ支援昇温を最適化することにより、形成箇所の最適化を図った。

また、大気圧プラズマ由来の窒素の過供給により、図5に示すように処理面最表面に窒素ガスのボイドが形成してしまう問題があった。これを解決するため、窒素の供給量を抑制しボイド形成の抑制を試みた。窒素の供給量の抑制については、基礎テーマで得られた NH ラジカル生成量の制御法を応用した。

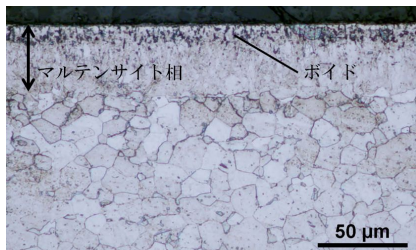


図5 マルテンサイト相とボイド。

3 - 2 - 3 . 大気圧プラズマ窒化による医療用チタン材料の生体適合性向上

医療用チタン表面を窒化物にすることで、骨との親和性などの生体適合性がさらに向

上する研究結果が多数報告されている。もし我々の大気圧プラズマ窒化によりこれが達成されれば、可搬式のプラズマ源により医療メーカーや医療現場で本技術が内製化できる可能性が高い。図6に示すように、本技術により医療用チタンへ窒素をドーピングし窒化チタン表面を合成できることまで分かっていたが、このように合成した窒化チタンが骨との適合性が向上するかは未知であった。今回、処理前後のチタンを疑似体液に浸漬することにより、表面に形成するリン酸カルシウムの堆積特性を比較し、窒化処理により優位性があるかを調査した。

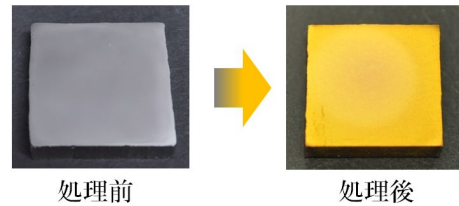


図6 窒化前後の医療用チタンの外観。

また、大気圧プラズマ照射前にいちど処理雰囲気真空パージすることにより雰囲気の残留酸素を低減させ、これにより純度の高い窒化チタン表面の形成に挑戦した。

4 . 研究成果

4 - 1 . 基礎テーマ

4 - 1 - 1 . 水素ガスの役割の明確化と NH ラジカル挙動調査

役割1の調査において動作ガスへの水素添加量を変化させたところ、図7に示すようにジェットブルームでは添加量が1%より低い領域において NH 発光強度は最大となり、水素添加量の増加に従って発光強度が単調に減少することが明らかとなった。これとは対照的に、パルスアークでは水素添加量の増加に伴い NH 発光強度が増加することが分かった。これより、高温のパルスアーク中では水素の分圧に比例して NH ラジカルが生成される一方、より低温のブルームに到達する最中に水素と結合し NH₃ などに安定化してしまうため、水素分圧の増加に伴いブルーム中の NH が減少するとのシナリオが得られた。排ガス中に NH₃ が存在することはガス分析

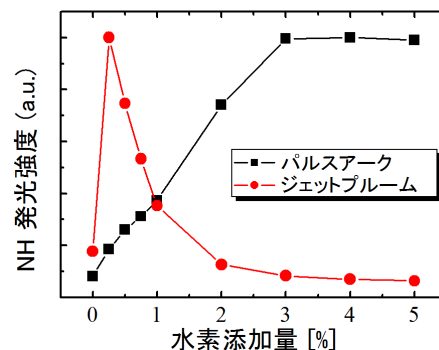


図7 NH 発光強度の水素添加量依存性。

により明らかになっている。

次に、鉄鋼中に供給される窒素濃度を電子線マイクロアナライザで調査した結果、図 8 に示すように動作ガスへの水素添加量を 1, 2.5, 5% と増加させるに従い、鉄鋼中の窒素濃度が単調に減少することが分かった。これはすなわち、水素添加量の増加に伴い NH ラジカルの生成量が減少し、その結果鉄鋼中に供給される窒素濃度が減少したと考えられる。我々はこの結果を NH ラジカルがキーラジカルであることの重要な証拠であると考えている。

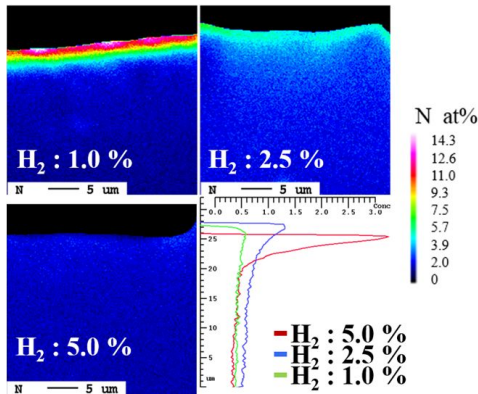


図 8 試料断面の窒素マッピング。

役割 2 の調査においてステンレス鋼への窒素供給を試みた結果、図 9 に示すような窒化層が得られた。水素添加量が 1% の場合は比較的厚い窒化層が形成するものの、試料表面全体に層が形成されずに島状に形成されることが分かった。一方、水素添加量を 5% まで増加させていくと徐々に窒化層の形成箇所が均一化していくことが分かった。これは水素により試料表面の酸化皮膜が効率的に還元除去され、窒素導入が均一化されたことを示している。

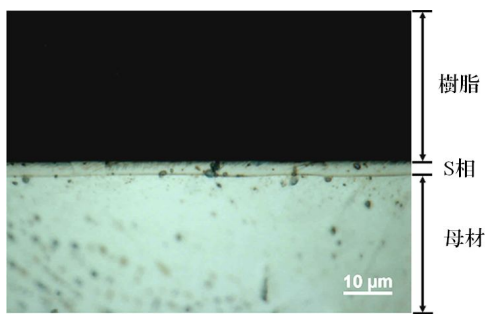


図 9 ステンレス鋼表面の窒化層 (S 層)。

4 - 1 - 2 . 異なる大気圧プラズマモードによる窒素ドーピングの可能性の調査

平板型のバリア放電極を管状炉内に設置し、雰囲気温度を 500 程度に昇温して放電を 2 h 点火し、その後電極表面の硬さを計測した。その結果、バリア放電により生成された窒素原子の熱拡散により電極表面が硬化されることが初めて明らかとなった。この際、表 1 に示すように動作ガスが窒素のみの場合

(I)、窒素と水素の場合 (II)、窒素と水素とアルゴンの場合 (III) のいずれにおいても、図 10 に示すような同様の硬化層の形成が可能であった。さらに放電の発光分光の結果、いずれの場合にも NH ラジカルの発光は見られなかった。これらの結果は、バリア放電による窒素ドーピングでは NH ラジカルが必須ではないことを示唆している。これにより、プラズマジェット窒化法においても NH ラジカル以外の活性種について考慮することの重要性が示された。

表 1 バリア放電の動作ガス。

ガス	N ₂	H ₂	Ar
I	100%	-	-
II	90%	10%	-
III	45%	5%	50%

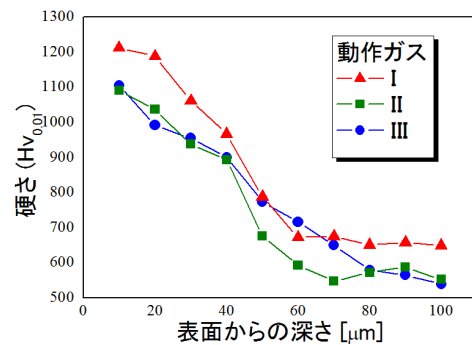


図 10 バリア放電処理で得られた硬化層の硬さ分布。

また、図 11 に示すように窒化された領域とされてない領域の境界が 100 μm の解像度で明確に分かれていることが明らかとなった。これは将来のマスクレス窒化パターンングの技術に発展する可能性を示唆している。

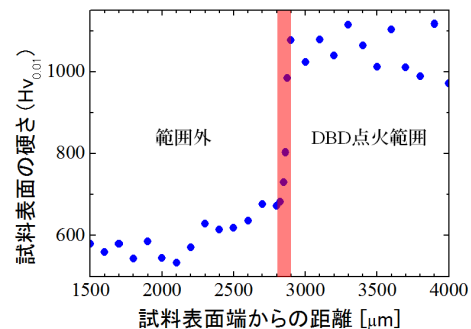


図 11 硬化領域と非硬化領域境界付近の硬さ分布。

加えて、図 12 に示すように 500 もの高温下においては、平板型バリア放電の点火面積は対向電極の面積を大幅に超えて拡張化することが初めて明らかとなった。それに留まらず、フィラメント放電の外観が温度上昇に伴い不鮮明になっていき、均一なプラズマになることも分かった。高温下でのバリア放電の挙動は物理的な新規性が高く、今後も基礎的調査を行っていくべきであると考えられる。

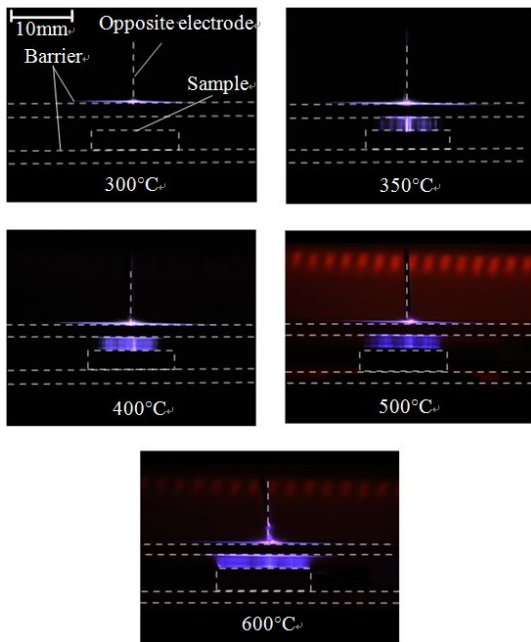


図 12 対向電極を点電極としたバリア放電 .

4 - 2 . 応用テーマ

4 - 2 - 1 . 複雑形状材料への窒素供給法の開発

貫通穴へのプラズマジェット照射の結果、直径 2 mm の場合は長さ 10 mm の穴の内壁全体に窒素を均一に供給し、100 μm 程度の均一な硬化層を形成することに成功した。直径 1 mm の場合、図 13 左図に示すように穴の深さ方向に従ってその窒化層の厚さが単調に減少することが分かった。プラズマジェットの成分を穴の深部にまで十分輸送することに限界があると考え、穴の反対側から真空ポンプにより吸引し、積極的にプラズマジェットの成分を穴内部に誘導する手法を考案した。その結果、図 13 右図に示すように内壁の硬化層厚さの均一性が明らかに向上することが分かった。これらの結果は、大気圧プラズマ処理が複雑形状材料の窒化に有効であることを示している。

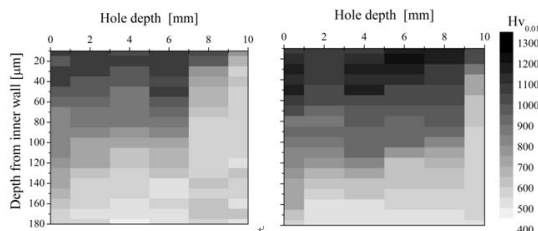


図 13 内壁の硬さ分布 .

左：照射処理，右：誘導処理 .

4 - 2 - 2 . プラズマジェット浸室焼入れによるマルテンサイト相形成の最適化

プラズマ支援昇温により鉄鋼表面 - ジェットノズル間距離（照射距離）の最適化を行い、照射中心部が 700 ~ 800 程度の適温になる条件を探索した。その結果、プラズマ照射中心部を意図的にマルテンサイト変態させ

ることに成功し、硬化箇所の制御が可能となった。

また、基礎テーマ 4 - 1 - 1 の結果を応用し、動作ガスへの水素添加量を調節することにより鉄鋼試料への窒素供給量を抑制した。その結果、図 5 に示されるポイドの抑制に成功し、最表面をマルテンサイト相とすることができた。

4 - 2 - 3 . 大気圧プラズマ窒化による医療用チタンの生体適合性向上

次に記す 4 種類の医療用チタン試料を準備した。

- Control: 未処理
- TiN: 大気圧プラズマ窒化
- Hydrophilic: 高親水性
- Rough: 表面粗化

これらを擬似体液に浸漬し、インキュベーターで 37 °C に保ち 10 日間浸漬処理を行った。その結果、図 14 に示すように TiN 試料の表面に堆積したリン酸カルシウム薄膜のみが優位性を持って厚いことが分かった。これは、大気圧プラズマ窒化により合成した窒化チタン表面に骨との適合性を向上させる能力があることを明示している。

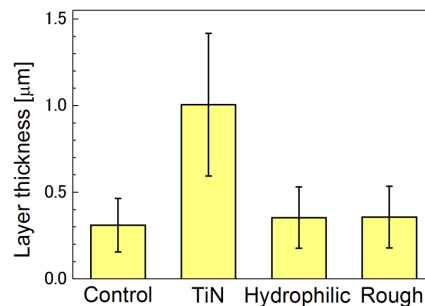


図 14 リン酸カルシウム層の厚さ .

また、真空パーージによる残留酸素低減の結果、動作ガスへの水素添加量を 0.5% にまで低減し、通常の水素 1% 処理よりも窒素供給量を増加させることができた。これは、残留酸素の問題が真空パーージにより解決されたため水素添加量を減少させても酸化の恐れがなくなり、その結果 NH ラジカル生成が多い状態でチタンに窒素供給できたからであると考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

市來龍大「非真空プラズマ窒化法の研究」依頼記事，自動車技術 72, 印刷中 (2018)

市來龍大「大気圧プラズマを用いたチタン合金の表面窒化処理」依頼記事，チタン 66, 22 - 26 (2018)

R. Ichiki, 他 9 名 "Comparative study on atmospheric-pressure plasma nitriding processes with pulsed-arc jet and barrier discharge" Proc. XXXIII Intl. Conf. Phenomena in Ionized Gases 142 (2017)

R. Sannomiya, R. Ichiki, 他 3 名 "Calcium phosphate film formation on TiN surface created by atmospheric-pressure plasma" Proc. XXXIII Intl. Conf. Phenomena in Ionized Gases 168 (2017)
A. Maeda, R. Ichiki, 他 5 名 "Investigation on local formation of expanded austenite phase by atmospheric-pressure plasma jet" Proc. XXXIII Intl. Conf. Phenomena in Ionized Gases 169 (2017)
R. Ichiki, 他 5 名 "Application Of Atmospheric-Pressure Plasma Nitriding To Complex-Shaped Steels" 査読有, Proc. 21st Intl. Conf. on Gas Discharges and their Appl. 433 - 436 (2016)
K. Kitamura, R. Ichiki, 他 3 名 "Demonstration Of Nitriding By Dielectric Barrier Discharge And Investigation Of Treatment Range Controllability" 査読有, Proc. 21st Intl. Conf. on Gas Discharges and their Appl. 433 - 436 (2016)
井上貴史, 市來龍大, 他 2 名 「大気圧プラズマジェットによる浸室焼入れの原理実証と温度特性調査」査読有, 熱処理 55, 165 - 171 (2015)
Y. Yamamoto, R. Ichiki, 他 4 名 "Development of Simplified Atmospheric Pressure Plasma Nitriding" Proc. 9th Intl. Conf. Reactive Plasmas, GT1.00115 (2015)
M. Mitani, R. Ichiki, 他 3 名 "Temperature Dependence of Nitro-Quenching by Atmospheric Pressure Plasma" Proc. 9th Intl. Conf. Reactive Plasmas, GT1.00128 (2015)

〔学会発表〕(計 25 件)

単独講演

市來龍大 「プラズマを利用した金属材料表面改質技術」プラズマ技術研究開発センター公開セミナー (2015)

基調講演

市來龍大 「大気圧プラズマ窒化処理法の開発と応用の提案」産業技術連携推進会議 製造プロセス部会表面技術分科会 DLC 技術研究会 (2017)

招待講演 (国際会議)

R. Ichiki "Nitrogen Diffusion Treatment to Metal Surface using Atmospheric-Pressure Plasmas" 1st Asia-Pacific Conf. Plasma Phys. (2017)

R. Ichiki "Surface Nitriding by Atmospheric Pressure Plasma Technology" 13th Asia-Pacific Conf. Plasma Sci. Technol. (2016)

R. Ichiki, "Surface Nitriding of Metals with Atmospheric-Pressure Plasmas" 8th Intl. Workshop on Plasma Sci. Technol. for All Something (2016)

招待講演 (国内会議)

市來龍大 「各種金属に対する大気圧プラズマ拡散処理の特性とその応用」 「境界

プラズマ挙動の理解と異分野間融合による新展開」研究会 (2017)

市來龍大 「機械・医療分野に貢献する大気圧プラズマ金属窒化法の開発」東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会 (2016)

市來龍大 「大気圧プラズマによる金属表面のプラズマ拡散処理」NIFS 共同研究 PWI 合同研究会 (2016)

一般講演 (国際会議) 6 件

一般講演 (国内会議) 11 件

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 窒化処理装置

発明者: 市來龍大, 金澤誠司, 中谷達行, 永島正嗣, 崔源煥

権利者: 国立大学法人大分大学, 学校法人加計学園, エステック株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2017-087536

出願年月日: 平成 29 年 4 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: 誘電体バリア放電による金属表層の硬化方法

発明者: 市來龍大, 津留卓斗, 喜多村圭一, 赤峰修一, 金澤誠司

権利者: 国立大学法人大分大学

種類: 特許 (国内優先権主張出願)

番号: 特願 2016-035624 (特願 2016-056206)

出願年月日: 平成 28 年 2 月 26 日 (平成 28 年 3 月 18 日)

国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称: 低合金鋼の硬化処理方法

発明者: 市來龍大, 永松寛和, 井上貴史, 赤峰修一, 金澤誠司

権利者: 国立大学法人大分大学

種類: 特許

番号: 特許第 6241839 号

取得年月日: 平成 29 年 11 月 17 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://elecls.cc.oita-u.ac.jp/plasma/research/metal.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市來龍大 (ICHIKI, Ryuta)

大分大学・理工学部・助教

研究者番号: 00454439