

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：17501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760214

研究課題名（和文） 大気圧プラズマジェットによる金属の局所的硬化法

研究課題名（英文） Local hardening of steels using atmospheric-pressure plasma jet

研究代表者

市来 龍大（ICHIKI RYUTA）

大分大学・工学部・助教

研究者番号：00454439

研究成果の概要（和文）：大気圧プラズマ技術を用いた大気圧下での金属硬化法の実証を行った。パルスアーク方式のプラズマにより窒素原子を大気圧中で金属材料に吹き付け、局所的にサブミリメートルの深さまで硬化させる新しい窒化法を確立した。

研究成果の概要（英文）：We have demonstrated the feasibility of metal-hardening using atmospheric-pressure plasma technology. Our new method enables plasma nitriding under atmospheric pressure in which, spraying the pulsed-arc plasma jet onto the surface of steel increases the surface hardness down to 100 μm in depth.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：放電

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼の表面硬化技術のひとつに、窒素（N）原子を鉄に固溶させ硬化させる窒化処理法がある。窒化処理では鉄鋼の最表面に窒化鉄からなる「化合物層」が10 μm 程度の厚さで形成され、その下部には深さ100 μm 程度まで鉄の結晶にN原子が固溶して硬化した「拡散層」が形成される。拡散層は耐摩耗性・疲労強度を向上させ、化合物層は耐食性・耐焼付性を改善する。窒化処理は各種金型、エンジンの摺動部、切削工具に適用されており、今日では特に自動車産業で欠かせない技術である。窒化処理には幾つか手法があるが、低圧下での直流放電を用いたプラズマ窒化

（イオン窒化）法が広く普及している。プラズマが利用される理由は、高エネルギー電子の存在により窒化処理に必要なラジカル種が多く生成されるためである。

2. 研究の目的

しかしイオン窒化では真空容器中で処理を行うため設備が高価であり、またバッチ処理のみ可能なため作業時間および作業工程が増える。プラズマを用いた窒化技術が大気圧下で可能になれば、より簡便な処理、設備投資の低減、部品製造ラインへの硬化処理の導入の実現につながるかと期待される。このような状況の中我々は、大気圧下で生成される

パルスアーク型 (PA) プラズマジェットによる窒化処理の研究を開始した. PA プラズマジェットを選択した理由は以下のとおりである. 第一に, 窒化処理に必要な N 原子が生成されることが報告されている. 第二に, DC アークなどと比較してプルームが低温であるため, 金属表面の溶融により表面粗さを上げることがないと考えられる. 一方, プラズマジェットという特性上, 大面積処理に不向きという短所があるが, 「局所的硬化処理」という新規シーズの提供に工業的価値があると考えている. これに関しても PA ジェットは利点を有しており, 窒素雰囲気中ではプルームが 200 mm 程度まで伸長することが分かっているため, 比較的広い範囲が硬化できる可能性がある.

3. 研究の方法

図 1(a)に示されるステンレス製同軸円筒型電極ノズル中に純度 99.99%の窒素ガスを 20 L/min で導入し, 高周波電源 (plasmatreat 社 FG3001) により印加電圧 4.5 kV, 放電電流 1 A, 周波数 21 kHz のパルスアーク放電を発生

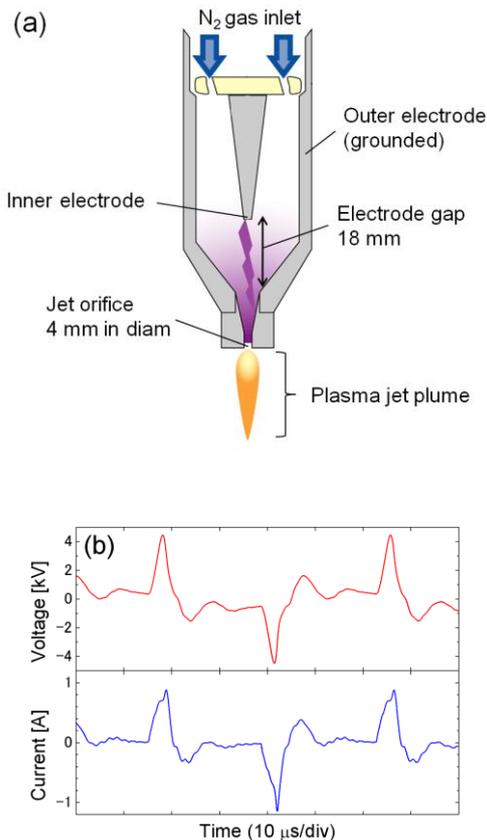


図 1 パルスアーク型プラズマジェット. (a) 電極ノズル. (b) 典型的な印加電圧および放電電流波形.

させる. 典型的な電圧電流特性を図 1(b)に示す. 生成したパルスアークプラズマのアフターグローをノズル先端のオリフィスから噴射することにより, ジェットプルームを発生させる.

本実験では, 供試材として熱間工具鋼 SKD61 (Cr 5%, Mo 1%, Si 1%, C 0.4%) を用いた. 円盤形 (直径 20 mm, 厚さ 4 mm) に加工した試料を 500 Hv 程度の硬さに熱処理した. 試料表面をアルミナ研磨剤 (0.3 μm) で鏡面研磨し, アセトンによる超音波洗浄で脱脂した. 図 2 に示されるステンレス製密閉容器 (内径 153 mm, 深さ 223 mm) の中にセラミックヒーターを設置し, その上に試料を配置した. プラズマジェットノズルは容器上部から挿入した. 容器下部には 3/8 インチ管の排気口が 4 本付いており, ノズルから窒素ガスを導入し密閉容器中の窒素置換を 25 min 行った. 窒素置換により雰囲気中の酸素濃度を 1%以下に下げるとプルーム長が 20 mm から 200 mm 程度に伸長することが知られており, 我々も同様の現象を確認した. 窒素置換後にプラズマジェットを点火し, ジェットを試料上面に照射し, ヒーターにより試料表面を 600°C に昇温して 2 h 処理を行った. 今回, ノズル-試料間距離は試料表面の異常加熱が起こらないという理由から 15 mm に設定した. 図 3 は試料にジェットを照射し処理を行っている写真である.

試料の結晶の評価には X 線回折 (XRD) 装

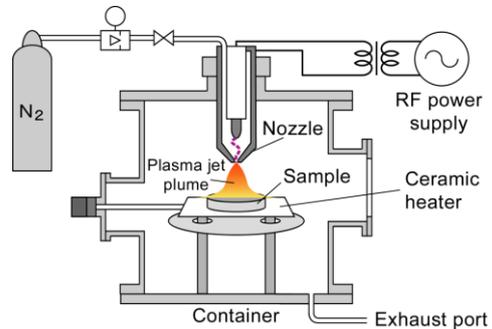


図 2 実験装置の概略図.



図 3 処理中のプルームの写真.

置（日本フィリップス X パート, Cu-K α 線）を用いた。金属組織観察はナイトールエッチング後に光学顕微鏡（Keyence VHX-500F）を用いて行った。硬さの評価はマイクロ Vickers 硬さ試験器（Akashi HM-102）により行った。

4. 研究成果

(1) 水素添加による窒化の達成

窒素 PA ジェットの照射の結果、試料の表面は黒色化した。XRD 分析の結果、黒色層は酸化鉄 (Fe_2O_3) であることが分かり、厚さは $10\ \mu\text{m}$ 以上に達していた。このことから、残留酸素の影響が極めて大きいことが分かった。また試料の表面硬さは上昇しなかった。実験条件によっては、試料表面に窒化鉄が生成されたが、その場合も試料の酸化が支配的であり、試料はほとんど硬化しなかった。

酸化膜が N 原子の拡散を抑制している可能性が考えられるため、残留酸素もしくは酸化鉄層の還元を目的とし、処理雰囲気中に水素ガスを添加した。水素ガスは密閉容器側面のポートから処理雰囲気中に導入され（雰囲気添加モード）、流量は約 $4\ \text{L/min}$ とした。その結果、以下に説明するように鉄鋼の硬化が達成された。処理後の試料表面は図 4 に示されるように灰色になり、金属光沢がなくなった。図 5 は試料表面の硬さ分布である。横軸は円盤試料の径方向位置であり、原点がブルームを照射した中心位置に対応している。縦軸は試料表面からの深さである。図より、母

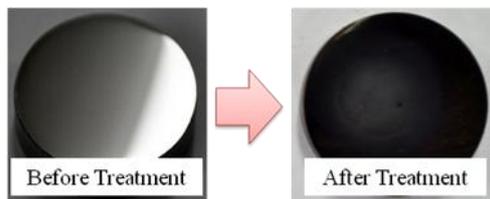


図 4 処理前と処理後の試料表面の写真。

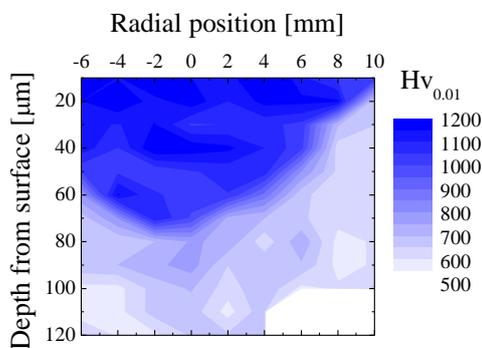


図 5 試料表面の硬度分布。

材硬さが $500\ \text{Hv}_{0.01}$ であるのに対し、試料の最表面全体が $1200\ \text{Hv}_{0.01}$ まで硬化していることが分かる。またブルーム照射直下では、約 $100\ \mu\text{m}$ の深さまで硬化していることが確認できる。これらの結果は、イオン窒化で処理した試料と同等である。しかし、径方向の増加に従い硬化層の厚さが減少している。図 3 に示したようにブルームの可視部は処理中には試料表面全体を覆っていたが、それにもかかわらずこのような硬化層の不均一性があることが明らかとなった。これは、N 原子もしくはその他窒化処理に必要なラジカル種密度の不均一性によるものと考えられる。

図 6 に試料表面の金属組織写真を示す。エッチングにより黒色化した層が拡散層に対応し、イオン窒化された鉄鋼と同様の組織が形成されている[2]。最表面に形成された厚さ数 μm の白色の層は、化合物層であると考えられる。図 7 に試料表面の XRD スペクトルを示す。これより、化合物層は $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ および $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ から構成されており、前者が支配的であることが分かった。 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 相は $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 相よりも N 密度が高く、トライボロジー特性も優れていると言われている。 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 相が支配的である事実は、大気圧プラズマの使用

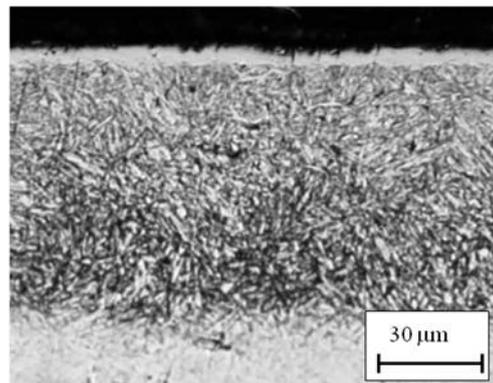


図 6 試料断面の金属組織写真。

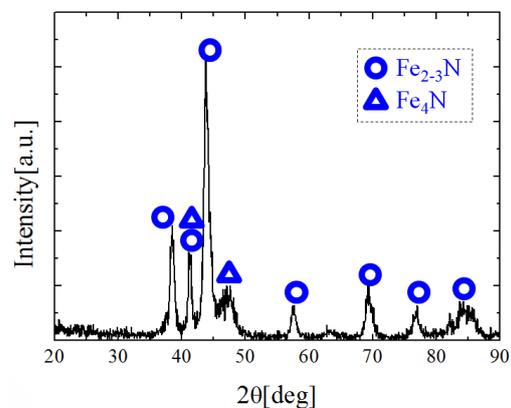


図 7 試料表面の XRD スペクトル。

により生成されるラジカル種密度がイオン窒化よりも大きいことを示している可能性がある。

(2) 窒化層の水素添加量依存性

図8は水素添加量を変化させた際の試料表面の硬度分布である。水素導入量が少ない場合は試料表面はほとんど硬化していないが、ある程度の量(4 L/min)を添加すると硬化が始まることが分かる。しかし、水素添加量が4 L/minを超えると今度は徐々に硬化層厚さが薄くなることが分かった。これは、水素添加量には最適値があることを表している。

(3) 必要な水素添加量の低減

これまでに報告してきた水素添加は雰囲気添加モードで行われてきたが、水素のさらなる活性化を目的として、パルスアーク放電の動作ガスに水素を添加する手法(動作ガス添加モード)を遂行した。その結果、動作ガス添加モードでは窒化処理に必要な水素ガス量を1/10に低減できることを発見した。また、本モードにおいても水素添加量に最適値があることが分かった。

(4) 反応素過程の調査

水素添加量に最適値があることメカニズムを調査すべく、水素添加時のジェットプルーム中の素過程を発光分光法により調査した。その結果、図9に示されるようにNHラジカルが多量に生成されていることがあきらかとなり、さらに水素導入量を増加させるとNHラジカルの発光強度が下がっていくことが分かった。本結果をふまえて、我々は次のメカニズムを提案した。①窒化はNHラジカルの生成を介して達成されている。②水素添加量が少なすぎる場合は、残留酸素還元が完全ではなく試料表面が酸化し、硬化層が薄くなる。③一方、水素添加量が多すぎる場合は、

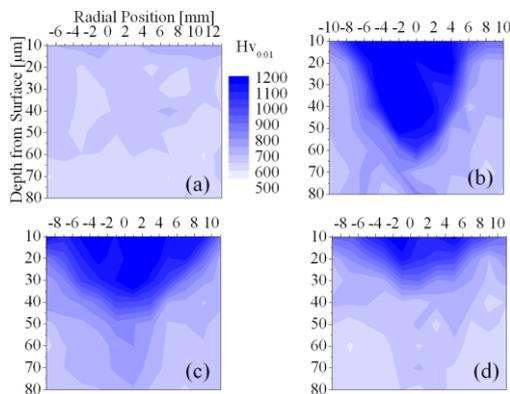


図8 硬度分布の水素添加量依存性。(a) 0.4 L/min. (b) 4 L/min. (c) 7 L/min. (d) 15 L/min.

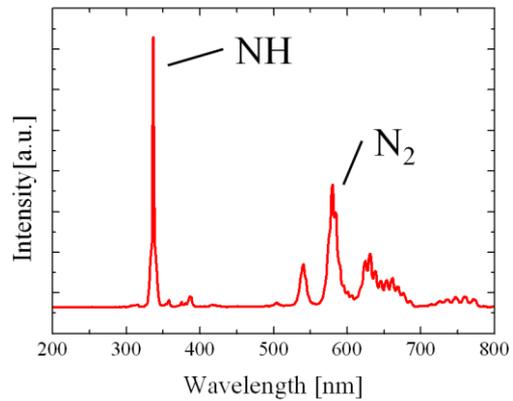


図9 ジェットプルームの発光スペクトル。

NHラジカルドーザ量が減少し、硬化層が薄くなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① R. Ichiki, H. Nagamatsu, Y. Yasumatsu, T. Iwao, S. Akamine, and S. Kanazawa, "Nitriding of steel surface by spraying pulsed-arc plasma jet under atmospheric pressure", *Materials Letters* **71**, 134-136 (2012), 査読有
- ② R. Ichiki, H. Nagamatsu, T. Iwao, S. Akamine, and S. Kanazawa, "Nitriding under Atmospheric Pressure using Pulsed-Arc Plasma Jet", *Abstract of 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering*, 58 (2011), 査読有
- ③ H. Nagamatsu, R. Ichiki, T. Iwao, S. Akamine, and S. Kanazawa, "Local Nitriding Characteristics of SKD61 Steel by Pulsed-Arc Plasma Jet", *Abstract of 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering*, 134 (2011), 査読有

[学会発表] (計13件)

- ① R. Ichiki, "Surface Hardening of Steels by Plasma-Jet Nitriding under Atmospheric Pressure", 11th Plasmatrete Annual Sales Meeting, 独国ブレーメン市・フラウンホーファーIFAM, 平成23年12月15日
- ② 市来 龍大, 永松 寛和, 安松 勇太, 赤峰 修一, 金澤 誠司「パルスアーク型プラズマジェット窒化処理における水素添加法の調査」平成24年電気学会全国大会, 広島市・広島工業大学, 平成24年3月21日
- ③ 安松勇太, 市来 龍大, 永松 寛和, 赤峰

- 修一, 金澤 誠司「プラズマジェットによる鉄鋼の表面硬化と水素導入量の関係」プラズマ核融合学会九州・沖縄・山口支部 第15回支部大会, 大分市・大分大学, 平成23年12月17日
- ④ 市來 龍大, 永松 寛和, 安松 勇太, 赤峰 修一, 金澤 誠司「大気圧プラズマジェットの照射による局所的プラズマ窒化処理」第72回日本熱処理技術協会講演大会, 福岡市・九州大学, 平成23年12月1日
- ⑤ 永松 寛和, 市來 龍大, 安松 勇太, 赤峰 修一, 金澤 誠司「大気圧プラズマジェットを用いた窒化処理における水素の効果」Plasma Conference 2011, 金沢市・石川県立音楽堂, 平成23年11月24日
- ⑥ 市來龍大, 永松寛和, 安松勇太, 赤峰修一, 金澤誠司「パルスアーク型窒素プラズマジェットによる鉄鋼硬化の実証」電気学会・パルスパワー／放電合同研究会, 習志野市・千葉工業大学, 平成23年10月22日
- ⑦ R. Ichiki, H. Nagamatsu, T. Iwao, S. Akamine, and S. Kanazawa, "Nitriding under Atmospheric Pressure using Pulsed-Arc Plasma Jet", 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 中国大連市・Furama ホテル, 平成23年9月20日
- ⑧ H. Nagamatsu, R. Ichiki, T. Iwao, S. Akamine, and S. Kanazawa, "Local Nitriding Characteristics of SKD61 Steel by Pulsed-Arc Plasma Jet", 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 中国大連市・Furama ホテル, 平成23年9月20日
- ⑨ 市來 龍大, 永松 寛和, 安松勇太, 岩男忠典, 赤峰 修一, 金澤 誠司「パルスアーク型大気圧プラズマジェットによる鉄鋼表面の硬化」第72回応用物理学会学術講演会, 山形市・山形大学, 平成23年9月1日
- ⑩ 永松寛和, 市來龍大, 岩男忠典, 安松勇太, 赤峰修一, 金澤誠司「Local nitriding of steel by pulsed-arc plasma jet under atmospheric pressure」第24回プラズマ材料科学シンポジウム, 吹田市・大阪大学 平成23年7月20日
- ⑪ 市來 龍大, 永松寛和, 岩男忠典, 赤峰修一, 金澤誠司「大気圧プラズマジェットによる鉄鋼窒化処理の試み」第23回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 名古屋市・ウイंकあいち, 平成23年5月18日

- ⑫ 市來 龍大, 永松 寛和, 岩男 忠典, 赤峰 修一, 金澤 誠司「パルスアーク型窒素プラズマジェットによる大気圧下での鉄鋼の硬化処理」第58回応用物理学関係連合講演会, 厚木市・神奈川工科大学 平成23年3月
- ⑬ 市來 龍大, 永松 寛和, 岩男 忠典, 赤峰 修一, 金澤 誠司「パルスアーク型プラズマジェットによる大気圧下での窒化処理の試み」平成23年電気学会全国大会, 豊中市・大阪大学 平成23年3月

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 金属又は樹脂等の表層硬化法

発明者: 市來龍大, 永松寛和, 安松勇太, 岩男忠典, 赤峰修一, 金澤誠司

権利者: 株式会社プラズマ総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2011-170515

出願年月日: 2011年7月15日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

市來 龍大 (ICHIKI RYUTA)

大分大学・工学部・助教

研究者番号: 00454439

(2)研究分担者

なし.

(3)連携研究者

なし.