

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560896

研究課題名(和文) アクティブスクリーンプラズマ窒化法を応用した軽金属材料への表面硬化処理

研究課題名(英文) Surface hardening treatment of light metal materials using active screen plasma nitriding

研究代表者

西本 明生 (NISHIMOTO, Akio)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：70330173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Ti-6Al-4V合金がチタンの2重スクリーンを用いて様々な処理条件でアクティブスクリーンプラズマ窒化(ASPN)された。ASPN処理条件は処理温度873 K、処理時間は1、5および25時間、ガス組成75%窒素-25%水素、ガス圧200 Paであった。断面組織およびGDOES分析の結果、TiN/Ti₂Nからなる窒化チタン化合物層が窒化後の表面に形成されていることがわかった。窒化後のサンプルの表面硬さは最大1300 HVを示した。摩擦摩耗試験の結果、25時間ASPN処理されたサンプルの耐摩耗性が未処理材と比べて大幅に向上した。

研究成果の概要(英文)：Ti-6Al-4V alloy was active screen plasma nitrided using a double titanium screen under various process conditions. The ASPN process variables included treatment temperature (873 K), treatment time (1, 5 and 25 h) and gas mixture (75/25 of N₂/H₂) under 200 Pa pressure. Cross-sectional microstructure and GDOES results demonstrated that a Ti nitride compound layer consisting of TiN followed by Ti₂N was formed on top of the surface. The surface hardness of the nitrided sample showed 1300 HV. Friction wear test results indicated that the friction resistance of the ASPN treated sample for 25 h improved considerably compared with the untreated sample.

研究分野：金属材料の表面改質

キーワード：表面改質 プラズマ窒化 アクティブスクリーン 軽金属 チタン合金 表面熱処理

1. 研究開始当初の背景

窒化処理法は鉄鋼材料の表面硬化処理法として古くから応用されてきている。なかでもプラズマ窒化処理法は、熱変形が少ない、特別な加熱装置を必要としない、省エネルギーであるなど多くの利点を有するため、ほとんどの鋼種に適用されている。特にステンレス鋼のプラズマ窒化処理については、平成 12 年に関西大学で国際セミナー (International Current Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steels (SS2000)) を開催し、著名な研究者を招くなどして交流を図ってきた。しかし、プラズマ窒化処理の欠点として放電が試料の端部に集中しやすいこと (エッジ効果)、質量の異なる製品を同時に処理すると窒化状態にばらつきを生じることなどが挙げられる。そこで上記のような欠点を回避することを目的として、アクティブスクリーンプラズマ窒化法が開発された。この処理方法は従来の窒化処理法のように試料を陰極とするのではなく、試料に電位が負荷されないよう試料の下に絶縁体を配置し、さらに試料の周りに陰極としての金属製のかご状スクリーンを設置することにより、試料表面ではなく陰極スクリーン表面でプラズマを発生させる。このプラズマによりスクリーンは加熱され、その輻射、対流によって試料は間接的に処理温度まで加熱される。一方、スクリーンで形成された Fe 窒化物が試料表面に蒸着・分解・拡散することによって窒化が進行する。したがって、複雑な形状の試料に対しても均一に処理することができ、プラズマが処理品表面で直接形成されないため、放電が試料の端部に集中しない。

上記の窒化法について、本研究推進者らは国内では日本熱処理技術協会平成 17 年秋季、20 年春季、21 年春季、21 年秋季、22 年秋季および 23 年春季講演大会、日本金属学会平成 21 年秋季、22 年秋季および 23 年秋季講演大会において、国際会議では 17th IFHTSE Congress (2008 年 11 月神戸)、AEPSE 2009 (2009 年 9 月韓国)、18th IFHTSE Congress (2010 年 7 月ブラジル) および PSE 2010 (2010 年 9 月ドイツ)、AEPSE 2011 (2011 年 9 月中国) でそれぞれ発表を行っている。また、窒化の対象としては炭素鋼やステンレス鋼などの鉄鋼材料に対して窒化処理がなされているが、チタン、アルミニウムやマグネシウムなどの軽金属材料に対するアクティブスクリーン窒化処理特性に関しては国内および海外において未だ報告例がないのが現状である。

2. 研究の目的

チタン合金はその高い耐食性のため、医療機器をはじめとする精密機器の部品などに用いられているが、さらに過酷な条件下での用途にも応えるための表面改質が注目され

ている。そのなかでも窒化法は重要な表面改質法の一つであり、チタン合金において不十分な耐摩耗性などの諸性質を改善する効果がある。またチタンの窒化物である TiN はその特有な金色から装飾にも広く用いられている。そこでプラズマ窒化処理を用いて行う表面改質が考えられる。そのなかでもアクティブスクリーンプラズマ窒化処理法は、かご状の金属製スクリーンの内部に処理材を設置して行う処理である。スクリーンを陰極とするため、処理材を絶縁して行うことができる。したがって、処理材を絶縁して処理を行った場合、エッジ効果の問題を解消し、比較的均一な窒化層を形成することが可能である。こうした高品質な処理が可能であるという利点を有するアクティブスクリーンプラズマ窒化処理法は、さらに気相蒸着法と組み合わせた複合硬化処理によって、より高性能・高品質な表面改質層が形成できると期待される。

現在、プラズマ窒化法をチタン材に施した研究がなされているが、アクティブスクリーンプラズマ窒化処理法をチタン合金に適用した例はほとんどない。そこで本研究では α - β チタン合金に対してアクティブスクリーンプラズマ窒化処理を行い、その特性を調査することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

実験試料として、 α - β チタン合金である Ti-6Al-4V を用いた。 $\phi 20$ mm の Ti-6Al-4V の棒材からディスク状の試料に切断した。プラズマ窒化処理に先立ち、試料表面を湿式エメリー紙で #1500 まで粗研磨後、 $0.05 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いてバフ研磨により鏡面に仕上げ、アセトンを用いて超音波洗浄し、プラズマ窒化処理に供した。

(2) 実験方法

本研究ではチタン製の二重スクリーンを用いてチタン合金に対して ASPN 処理を施すことで窒素内部への拡散を試みた。チタン合金に対してプラズマ窒化処理を施すことで、表面に TiN および Ti_2N が形成され、より長時間処理を行うことで表面近傍の TiN の割合が増加することが明らかとなっている。そこで本研究では、チタン合金への ASPN 処理における窒化特性を調査する目的で、チタンの二重スクリーンを用い、処理時間を種々変化させ、処理材にバイアス電圧を印加した ASPN 処理を行った。また、比較材としてチタン合金に対して通常の DCPN 処理を行った。

ASPN 処理は炉内の陰極土台上に厚さ 3 mm の純チタンの板材を土台として設置し、さらに純チタンの棒材を設置した。純チタンの棒材上に Ti-6Al-4V を試料として設置し、これらを覆う形でチタンの二重スクリーンを設置した。試料とスクリーン天板との距離は 10 mm とした。ASPN 処理で用いたスク

リーンは、厚さ 0.5 mm, メッシュの短目方向中心距離 4 mm, メッシュの長目方向中心距離 8 mm の純チタン製のエキスパンドメタルであり、直径 90 mm, 高さ 70 mm の外側のスクリーンおよび直径 70 mm, 高さ 65 mm の内側のスクリーンを作製した。いずれのスクリーンについても、放射温度計で試料の温度を測定するための穴を設けた。これらの 2 種のスクリーンを重ねて設置することでチタンの二重スクリーンとした。設置完了後真空ポンプを用いて炉内を減圧後、窒素と水素を 3 : 1 の割合で混合した混合ガスを導入しながら炉内の圧力を 200 Pa に維持した。そして電圧を印加して徐々に直流電流を流し、グロー放電を発生させて加熱した。処理温度 874 K, 処理時間は 3.6 ks, 18 ks および 90 ks にてそれぞれ処理を行った。処理後は試料温度が室温に低下するまで窒素と水素を 3.6 ks 流し続けて冷却し、炉内に空気を導入して試料を取り出した。

(3) 評価

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の外観を調べる目的で外観観察を行った。ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の表面に形成される表面窒化層を同定する目的で、回折 X 線測定試験装置(型式 RINT-2550V)を用いて試料表面の X 線回折試験を行った。

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の処理前後の表面粗さの差異を調べる目的で、表面粗さを測定した。測定条件はレンジを 5 μm , 測定区間を 2.4 mm で行った。ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の表面の硬さを比較する目的で、マイクロビッカース試験機を用いて表面硬さ試験を行った。

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の断面組織の差異を調べる目的で試料の断面を観察した。試料は処理表面に対して垂直方向に切断し、熱硬化性樹脂に埋め込み、湿式エメリー紙で #1500 まで研磨した後、0.05 μm のアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨により鏡面に仕上げた。その後 2%HF-10%HNO₃ 水溶液を用いて組織の現出を行い、FE-SEM を用い、加速電圧 15 kV にて断面組織観察を行った。

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の深さ方向の元素分布を調べる目的で、GDOES 分析を行った。分析にはマーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置(形式: GD-Profilier2)を用いた。分析した元素は C, N, O, S, Al, Si, Fe, Cu, Ni, Co, P, Ti, Mo, V, Cr および Mn である。

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の耐摩耗性を評価するために、Ball-on-disk tribometer を用いてボールオンディスク摩耗試験を行った。試験は荷重 1 N, 回転速度 100 rpm, 試験距離 100 m, 摩擦半径 6 mm, 相手材は $\phi 6.35$ mm のアルミナボールを用い、雰囲気は大気中で行った。測定は、試験中の連続的な摩擦力の変化を高精度作動トランスで読み取り、試験後の試料に形成された摩耗痕を観察および摩耗プロファイルを測定した。

4. 研究成果

(1) 外観観察

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の外観の差異を調べる目的で、試料の外観を観察した。その結果を図 1 に示す。

処理を行った試料はいずれも端部にエッジ効果が観察された。そのなかでも ASPN 処理を行った試料表面は褐色を帯び、長時間処理を行うほどその色は濃くなった。これは表面への TiN の形成量の違いによると考えられる。DCPN 処理を施した試料表面は光沢の失われた灰色を帯びた。これはスパッタリングを受けた陰極土台からの鉄窒化物によると考えられる。

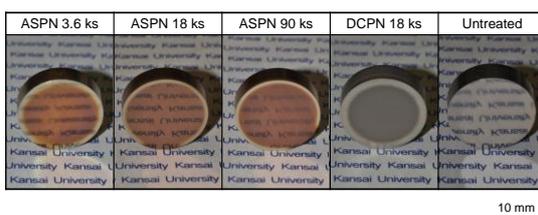


図 1 窒化処理後の試料の外観

(2) X 線回折試験

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の表面に形成された窒化層を同定する目的で、X 線回折試験を行った。その結果、ASPN 処理を行ったいずれの試料からも母相である α -Ti および β -Ti に加えて、TiN および Ti₂N が検出され、TiN は長時間処理を行うほど高い回折強度を示した。このことから長時間処理を行うほど多量の TiN が形成されていると考えられる。DCPN 処理を行った試料からは母相である α -Ti および β -Ti に加えて、TiN および γ -Fe₄N が検出された。この γ -Fe₄N はスパッタリングを受けた陰極土台からの鉄窒化物が検出されたことによると考えられる。

(3) 表面粗さ試験

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の表面粗さの差異を調べる目的で、未処理材および 25 時間処理を行った試料について表面粗さの測定を行った。その結果、25 時間処理を行った試料の表面粗さは未処理材と同等の表面粗さを示したが、表面のプロファイルは異なっていることがわかる。未処理材には多数の凹部が点在している。これはアルミナ粉末を用いたバフ研磨の際に β -Ti の結晶粒が脱落したことによると考えられる。

(4) 表面硬さ試験

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の表面硬さを調べる目的で、表面硬さ試験を行った。その結果を図 2 に示す。

ASPN 処理を行った試料は長時間処理を行うほど表面硬さが大きくなり、25 時間処理を行った試料の表面硬さは 1300 HV 程度ととくに大きくなった。1 時間および 5 時間処理を行った試料においては基材の α -Ti の硬さが影響していると考えられる。

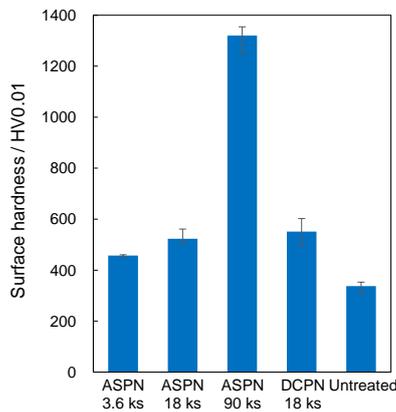


図2 窒化処理の試料の表面硬さ

(5) 断面組織観察

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の断面組織を調べる目的で試料の断面を観察した。その結果を図3に示す。いずれの試料にも TiN を主とすると考えられる薄膜が観察される。また、基材中には α -Ti 中に β -Ti の白い粒子が散在していることが確認できる。

膜厚は1時間処理材が0.2 μm 、5時間処理材が0.3 μm 、25時間処理材が1.8 μm であり、膜厚は時間に対して増加した。25時間処理においてとくに膜厚が大きくなった理由としては、スパッタリングを受けたチタン製スクリーンからの TiN の堆積により、処理時間に比例して膜厚が増加し、さらに処理中にチタンへの窒素の固溶体が一部 TiN に遷移したためと考えられる。

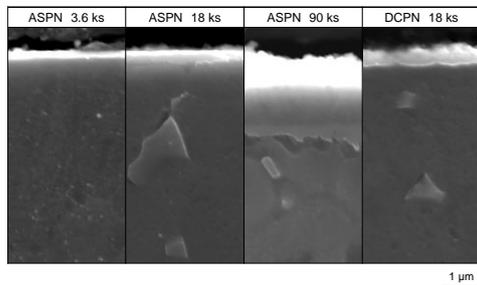


図3 窒化処理後の試料の断面組織

(6) グロー放電発光分光分析

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の深さ方向の元素分布を調べる目的で、GDOES 分析を行った。その結果を図4に示す。

いずれの ASPN 処理材も表面近傍に窒素の濃化が確認された。TiN および Ti₂N が形成されていると考えられる領域の内部に、V の濃度が不足している領域が存在し、25時間処理を行った試料においてとくに、表面から2 μm ~ 3 μm の深さに V の不足領域が確認された。これらの結果から、いずれの試料も表面から順に TiN、Ti₂N および α -Ti への窒素の固溶体が主として形成されていると考えられる。

DCPN 処理を行った試料の最表面には Fe, Cr および N の濃化が確認された。これはスパッタリングを受けた陰極土台からの鉄窒化物およびクロム窒化物によると考えられる。

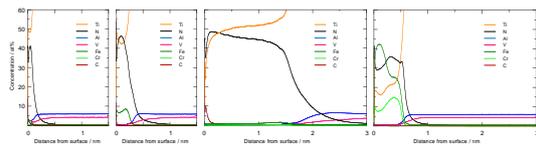


図4 窒化処理の試料の GDOES プロファイル

(7) 摩擦・摩耗試験

ASPN 処理を行った Ti-6Al-4V の耐摩耗性を評価する目的で、ピンオンディスク摩耗試験を行った。未処理材においては、摩耗幅 0.6 mm、摩耗深さ 9 μm の摩耗痕が検出されたが、25時間処理材においては検出されなかった。このことから、摩擦・摩耗試験において25時間処理材の TiN 皮膜は剥離していないことが分かる。

(8) 成果のまとめ

α - β チタン合金に対してアクティブスクリーンプラズマ窒化処理を行い、その特性を調査することを目的とし Ti-6Al-4V に対して処理時間を変化させて ASPN 処理を行った結果、以下の事項が明らかになった。

- ① 外観観察の結果、処理を行ったいずれの試料も端部にエッジ効果が観察され、そのなかでも ASPN 処理を行った試料表面は褐色を帯びた。長時間処理を行うほどその色は濃くなった。
- ② X 線回折試験の結果、処理を行ったいずれの試料からも母相である α -Ti および β -Ti に加えて、TiN および Ti₂N が検出され、TiN は長時間処理を行うほど高い回折強度を示した。
- ③ 表面粗さ試験の結果、25時間処理材の表面粗さにとくに変化はなかった。
- ④ 表面硬さ試験の結果、処理を行った試料は長時間処理を行うほど表面硬さが大きくなり、25時間処理材の表面硬さはとくに大きくなった。
- ⑤ 断面組織観察の結果、処理を行ったいずれの試料にも表面に薄膜が観察され、その膜厚は処理時間が長くなるほど増加した。
- ⑥ グロー放電発光分光分析の結果、いずれの ASPN 処理材も表面近傍に窒素の濃化が確認された。
- ⑦ 摩擦・摩耗試験の結果、25時間処理材の耐摩耗性は大幅に向上した。

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)

[学会発表] (計2件)

- ① 木澤 吉貴, 中澤 邦成, 西本 明生, チタン合金のアクティブスクリーンプラズマ窒化, 軽金属学会関西支部 若手研究者・院生による研究発表会, 2014年12月26日, 関西大学 (大阪府・吹田市)
- ② A. Nishimoto, T. Matsukawa and T. Tanaka, Effect of surface deposits from screen on active screen plasma nitriding,

14th International Conference on
Plasma Science Engineering (PSE 2014),
2014年9月15-19日,
Garmisch-Partenkirchen (Germany)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西本 明生 (NISHIMOTO, Akio)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号：70330173

(2) 研究協力者

松川 竜也 (MATSUKAWA, Tatsuya)
関西大学大学院・理工学研究科・修士課程

中澤 邦成 (NAKAZAWA, Kunishige)
関西大学大学院・理工学研究科・修士課程

木澤 吉貴 (KIZAWA, Yoshitaka)
関西大学大学院・理工学研究科・修士課程

田中 寿弥 (TANAKA, Toshiya)
関西大学大学院・理工学研究科・修士課程