J. Inst. Electrostat. Jpn. 論 文

RFプラズマ処理によるステンレスの窒化 矢澤 翔大^{*,1},田宮 拓朗^{*},金澤 一生^{*},原 健人^{*}, 深田 智久^{*},江頭 雅之^{*},工藤 祐輔^{*},黒岩 孝^{*},新妻 清純 (2021年3月2日受付:2021年6月25日受理)

Nitriding of Stainless Steel by RF Plasma Treatment

Shota YAZAWA^{*,1}, Takuro TAMIYA^{*}, Issei KANAZAWA^{*}, Kento HARA^{*}, Tomohisa FUKADA^{*}, Masayuki EGASHIRA^{*}, Yusuke KUDO^{*}, Takashi KUROIWA^{*} and Kiyozumi NIIZUMA^{*}

(Received March 2, 2021; Accepted June 25, 2021)

In this work, we examined the nitriding of stainless steel with a plasma irradiation method using RF plasma equipment, which can be operated at lower temperatures than DC plasma. The RF plasma nitriding treatment was performed in $70\%N_2+30\%H_2$ mixed gas atmosphere and the relationship between the application of the nitriding treatment and the surface hardness was then examined. We used SUS304 and SUS430 with the thickness of 100 μ m as the stainless steel.

The results showed that the nitriding treatment was successfully performed by plasma irradiation with $70\%N_2+30\%H_2$ gas. The formation of iron nitride and chromium nitride were confirmed by RF plasma nitriding of each stainless steel. Measurements of the surface hardness showed that SUS304 having 420 HV before the treatment had a maximum hardness of 730 HV, and SUS430 having 280 HV before the treatment had a maximum hardness of 1215 HV.

1. はじめに

ステンレス鋼は「Stainless Steel」"錆びにくい鋼"と いう意味をもつ.すぐれた性質をもっており,化学工業 をはじめ各方面にその需要分野が拡大されているが,要 求性能が高度になるにつれて品質にも改良に改良が重ね られ,つぎつぎに新しい種類のステンレスが開発された. 現在,鋼材のJIS 規格(耐熱鋼規格を含む)だけでも 100種類以上の鋼種があり,さらに各社が開発した独自 鋼種が存在する.これら数多くの種類のステンレス鋼が それぞれ適した用途に使い分けられている.10.5%以上 のクロムを添加し非常にさびにくくなったものをステン レス鋼といい,耐食性以外にも耐熱性・加工性・強度が 優れ,意匠性にも優れている.また,メンテナンスが容 易であることも大きな特徴であり,環境に対する社会の 関心が高まるなか,100%リサイクル可能な材料として 高く評価され,注目されている¹⁾.

ステンレス鋼の需要量は世界各国の生活水準向上や生 産・加工技術の発展により、年々大きく拡大している.こ

キーワード:ステンレス鋼,プラズマ処理,硬化処理 *日本大学生産工学部電気電子工学科

(〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1) Department of Electrical and Electronic Engineering, College of Industrial Techology, Nihon University, Narashino-shi, Izumi-cho, 1-2-1, Chiba 275-8575, Japan 'yazawa.syouta@nihon-u.ac.jp

DOI: https://doi.org/10.34342/iesj.2021.45.5.193

れまでシンクや食器などの厨房製品材料として多く使用さ れていたが、製造技術と加工技術の向上により、建設分野 や産業機器、自動車部品に需要が広がっている。中でも近 年は、自動車分野へ需要量が特に増大している。自動車分 野への使用用途としては排気系部品への利用が中心とな っており^{2,3)}、二輪車ではディスクブレーキ材に用いられ る⁴⁾.これらの材料は車体外部の部品であるため高い耐 人性が必要とされ、ディスクブレーキ材には耐摩耗性が 最も重視される。そのため材料の耐摩耗性を向上させる ステンレス鋼の硬化処理技術の確立が望まれている⁵⁾.

こうした背景を受け、ステンレス鋼のさらなる機能向 上のために表面処理法は、その重要性が高まっている. 表面処理は目的によって様々な方法があり、めっき、溶 射、浸炭、窒化などの技術に加え、最近はエレクトロニ クス分野において発達してきたイオン注入や物理的蒸着 (PVD)および化学的蒸着(CVD)技術を応用した表 面処理技術も利用されている⁶.

その中でも近年、低温かつ低コストでステンレス鋼表 面に硬化層を生成することができるとしてプラズマ窒化 法が注目されている.プラズマ窒化処理法をステンレス 鋼に適用した研究として、Azhar大学のA.Garamoonらは、 $N_2 + H_2$ ガス雰囲気中でオーステナイト系ステンレス鋼 を処理温度約 500℃で DC プラズマ処理することで表面 硬度が向上したことを報告した⁷.

このように DC プラズマを用いた窒化処理によるステ ンレス鋼の硬化はこれまでに報告されているものの, RF プラズマを用いた窒化処理によるステンレス鋼の硬 化及びその物性変化の報告はほとんどされていない.

本研究では、RFマグネトロンスパッタ装置を転用し プラズマが発生するカソード側に試料を設置することで RF プラズマ処理によるステンレス鋼の窒化を試みた. また, 窒化処理条件を変化させ, 表面硬度の観点から見 た最適窒化処理条件を調べた.

2. 供試材料

本研究ではオーステナイト系ステンレスは、18クロ ム8ニッケルのSUS304が代表的であり、オーステナイ ト系ステンレスは一般に延性および靭性に富み、深絞り、 曲げ加工などの冷間加工性が良好で溶接性も優れてい る. さらに耐食性も優れ、低温、高温における性質も優 れており、家庭用品、建築用、自動車部品、化学工業、 原子力発電など用途は広範囲にわたっている、製品形状 は薄板が最も多く、そのほか厚板、棒、管、線、鋳物な どがあり、製造量は全ステンレス生産量の60%以上で ある. 非磁性であることも特徴であり、非磁性を条件と する機構部品への使用も可能であるが、冷間加工時にわ ずかに磁性をもってしまう、近年では、ニッケルの高騰 化によりニッケルをマンガンに置き換えた SUS210 や SUS202 も開発されている^{®)}.

フェライト系ステンレスは、18 クロム系の SUS430 が 代表的である。フェライト系ステンレスは焼き入れ硬化 性を持たない、また、マルテンサイト系ステンレスより 成形加工性および耐食性が優れており、溶接性も比較的 良好であるため、一般耐食用として広く用いられている. 厨房用品,建築内装,自動車部品,ガス・電気器具部品 などで、主に薄板および線の状態で使用されている.

近年、製錬技術の進歩によって容易に低炭素にするこ とができるようになったため、SUS430LX、SUS430J1L、 SUS443J1 などの耐食性、成形加工性のより優れた鋼種 が開発された. さらに,極低炭素・窒素とした SUS444, SUS447J1, SUSXM27 は耐食性が一段と優れており、また 塩化物応力腐食割れを起こしにくいため、温水機器や化学 プラントなどにも用途が広がっている.オーステナイト系 ステンレスと比較するとニッケルを含まないため低コスト である、欠点としては強度が低く、もろくなりやすい性質 をもつため強度部品には使用できないことがあげられる[®].

3. 実験方法および物性評価方法

使用した RF プラズマ装置はスパッタ装置を転用した 装置である.その概要図を図1に示す.Table1に窒化プ ラズマ処理条件を示す.内径 \$210mm のチャンバー装置



プラズマ処理装置 図 1

Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma.

表1 プラズマ処理条件

Table 1 Plasma irradition conditions.

Background pressure [Pa]	$\leq 9.9 \times 10^{-4}$
RF power [W]	30~70
Working gas pressure [Pa]	8.0
Gas	$N_2 + 30\% H_2$
Sample surface temperature $[^{\circ}C]$	220~400



図2 投入電力に対する試料表面温度

Fig.2 Sample surface temperature dependence on input power.

内を 9.9×10⁴ Pa 以下まで高真空排気した後、ガス流量 は 62 sccm とし, 一定ガス圧下(8.0 Pa) でプラズマ処 理を行った. 窒素 / 水素の混合ガスを用いることでプラ ズマ照射時にNH₃が生成されることによって窒化の効 果が促進"されることを期待しプラズマ処理には70% N₂+30%H₂¹⁰⁾ ガスを用いた.処理中の試料表面の温度の 観測には赤外放射温度計(NEC Avio 赤外線テクノロジ ー株式会社,R300)を用いた。図2に投入電力を変化 させたときの試料の表面温度を示す. この結果から電源 装置の投入電力の値が高くなるにつれ、試料の表面処理 温度も上昇する関係になっていることがわかる。電源に はRF GENERATOR (クリエート・デザイン株式会社 製, T875-1)を用いた. ϕ 36.8mmの基材台の下にはネオ ジム磁石が設置されており, 試料近傍の磁界は 350 mT である. 作製試料には大きさ 4×16 mm 厚さ 0.1 mm の SUS304 箔 (Cr17~19%, Ni8~11%, Mn < 2%, Si < 1%, Fe Balance, 株式会社ニラコ製)と SUS430 箔 (Cr 16~18%, Mn < 1%, Si < 0.75%, S < 0.03%, C < 0.12%, P < 0.04%, Fe Balance, 株式会社ニラコ製)を 使用した. 窒化処理条件として処理時の投入電力と処理 時間を変化させ実験を行った.

窒化処理による試料の評価方法として,結晶構造解析 に CuKα線を用いた X線回折装置(XRD)(株式会社リ ガク, MiniFlex600),表面硬度の測定にマイクロビッカ ース硬さ試験機(株式会社アカシ, MVK-H1)を用いた. 硬さ試験には荷重 1 kg のダイヤモンド圧子を用いた. 硬さの計測は試料表面の 5 点を図り,その平均値を用い ることとした.

ビッカース硬さの算出には以下の①式を用いた.

硬さ=1.8544(定数)×圧子の荷重(kgf)/(対角線長 (mm))².....①

4. 実験結果

4.1 X線回折図形の投入電力依存性(SUS304)

図3は未処理のSUS304試料と投入電力30~70Wで 10分間窒化処理を行った際のX線回折図形を示したも のである. 未処理の SUS304 には 20=44.14, 64.20, 81.93 ° \complement Fe, 20 = 43.62, 50.62, 74.70, 90.65 ° \complement Cr \mathcal{O} 回折ピークが確認できた. 窒化後の試料には Fe-N の回 折ピークがそれぞれ確認された. さらに, 投入電力が 60 W までの試料は投入電力の増加に伴い窒化物の回折 ピークが増加する傾向が見られた.また,投入電力50 WではCr-Nの回折ピークが確認され,60Wでは確認 された Cr-N の回折ピーク数が増加した. 投入電力が 70 Wになると、窒化物の回折ピークがほぼ確認されなく なり, 未処理の SUS304 にも見られた Fe と Cr の回折ピ ークが顕著に見られた.そのため,投入電力70Wの試 料は60 Wの試料より含まれる窒化物が少ないことがわ かる.したがって、最も窒化がされた条件は投入電力が 60 W の試料であることが確認できた.

4.2 表面硬度の投入電力依存性(SUS304)

投入電力を 30~70 W と変化させて 10分間処理した試 料の表面硬度のグラフを図 4 に示す.未処理の試料の硬 さは 420 HV であった.投入電力 30 W, 40 W では大き な硬度の変化は見られなかったが投入電力 50 W からは 表面硬度の向上が見られ, 60 W で最高硬度 730 HV とな



図3 入力電力を変化させたときの XRD 回折パターン (SUS304) Fig.3 X-ray diffraction patterns of stainless steels treated under various input powers. (SUS304)



図 4 入力電力変化によるステンレス鋼のビッカース硬さの 変化 (SUS304)

Fig.4 Variation of Vickers hardness of stainless steels with input power. (SUS304)

った. また,投入電力が70Wになると表面硬度は400 HVとなり,60Wから大きく低下した.よって,投入電力 60Wが今回の条件の中で高い硬度を得るための最適な 投入電力だということがわかった.

4.3 X線回折図形の処理時間依存性(SUS304)

図 5 は未処理の SUS304 試料と投入電力を 60 W 一定 として,処理時間 4~14 min の範囲で 2 min ずつ変化さ せ,窒化処理を行った際の回折図形を示したものである.



図 5 処理時間を変化させたときの XRD 回折パターン (SUS304) Fig.5 X-ray diffraction patterns of stainless steels treated under various treated times. (SUS304)



図6 処理時間を変化させたときのビッカース硬さの変化 (SUS304)

Fig.6 Variation of Vickers hardness of stainless steels with treatment times. (SUS304) $\,$

結果より,処理時間 4~8 min までは 2 θ =37°付近に Fe-N の回折ピークが確認できる.また,処理時間が 10 ~14 min では 2 θ =74.70,90.65°に Cr の回折ピークが確 認されなくなり,新たに 2 θ =41,68°付近に Cr-N の回 折ピークが確認できた.また,変化の大きかった処理時 間 8,10 min の 2 試料の比較により,2 θ =41°付近に処 理時間 8 min では見られなかった Cr-N の回折ピークが処 理時間 10 min の試料には確認できた.よって,8 min と 10 min の間に Cr-N が生成されることから処理時間に対 する生成物の変化点が存在することが確認できた.



図 7 入力電力を変化させたときの XRD 回折パターン (SUS430) Fig.7 X-ray diffraction patterns of stainless steels treated under various input powers. (SUS430)

4.4 表面硬度の処理時間依存性(SUS304)

投入電力を 60 W 一定としてプラズマ処理時間を 4~14 min の範囲で 2 min ずつ変化させて作製した試料の表面 硬度のグラフを図 6 に示す.結果より,処理時間 8 min から 10 min にかけて大きな表面硬度の向上(480 \rightarrow 730 HV)が見られた.また,処理時間 12 min の試料が最も 硬度が高く 830 HV であった.したがって,最高硬度を 得るためには処理時間が 12 min であることが望ましい と分かった.

4.5 X線回折図形の投入電力依存性(SUS430)

図7はプラズマ照射前である未処理のSUS430と,処 理時間を10minで一定とし,投入電力を30~70Wの条 件10W刻みで変化させた際のX線回折図形を示したも のである.図7より,投入電力を変化させた場合,60W で窒化物の回折ピークの数が一番多く確認でき,20= 37.8,48.0,57.7,68.5,76.1,82.0°に窒化鉄,20=41.3, 47.9,63.4,68.576.1°に窒化クロムのピークが確認できた. 70Wの場合,60Wの際に確認できていた20=48.0,57.7, 68.5,76.1,82.0°の窒化鉄と,20=41.3,47.9,68.5,76.1° の窒化クロムのピークが消滅した.そして,20=98.2°に 鉄とクロムの回折ピークが新たに確認できた.投入電力 40Wから窒化鉄の生成が確認できた.50Wからは窒化 鉄に加えて,窒化クロムも確認できた.60Wのときに,







窒化物の回折ピークの数が一番多いことを確認すること ができた.しかし,70Wの場合,60Wのときに比べ窒 化物の回折ピークが大きく減少した.

4.6 表面硬度の投入電力依存性(SUS430)

投入電力を 30~70 W と変化させて 10分間処理した SUS430 試料の表面硬度のグラフを図 8 に示す.未処理 の試料の硬さは 280 HV であった.投入電力 30 W,40 W では大きな硬度の変化は見られなかったが投入電力 50 W で最高硬度 1140 HV という大きな表面硬度の向上 が見られ,投入電力が 60,70 W となるにつれ低下した.

4.7 X線回折図形の処理時間依存性(SUS430)

図9はプラズマ照射前である未処理のSUS430と,投入電力を60Wで一定とし,処理時間を4min,6min,8 min,10min,12min,14minと変化させたときの結晶 構造解析結果である.図9より,処理時間を変化させた 場合,処理時間4min~8minの場合20=37.8°に窒化鉄 の回折ピークが確認できた.10min~14minの場合20= 37.8,48.0,57.7,68.5,76.1,82.0°に窒化鉄,20= 41.3,47.9,63.4,68.576.1°に窒化クロムの回折ピーク が新たに確認できた.

4 min から窒化鉄の回折ピークが確認できた.また,4 min~8 min までは窒化物のピークに変化は見られなかっ た.10 min になると,窒化鉄に加えて窒化クロムの生成 も確認できた.同様に,10 min~14 min では,窒化物の ピークに変化は見られなかった.

4.8 表面硬度の処理時間依存性(SUS430)

投入電力を 60 W 一定として, RF プラズマ窒化処理時 間を 4~14 min とした SUS430 試料の表面硬度のグラフ を図 10 に示す. 未処理の試料の硬さは 280 HV であった.



図 9 処理時間を変化させたときの XRD 回折パターン (SUS430) Fig.9 X-ray diffraction patterns of stainless steels treated under various treated times. (SUS430)



図10 処理時間変化によるステンレス鋼のビッカース硬さ の変化(SUS430)

Fig.10 Variation of Vickers hardness of stainless steels with treatment times. (SUS430)

処理時間 4,6 min では処理前と比較して若干の硬度の 低下が見られ、処理時間 8 min で処理前とおおよそ同じ 硬度となった.また、処理時間 10 min の試料から大き な硬度の向上が見られ処理時間 12 min で最高硬度 1215 HV となった.

5. 考察

プラズマ処理時の投入電力の上昇に伴い,生成される窒 化物に変化が生じた.低出力域ではFe-N,出力が50W を超えると Cr-N の回折ピークが確認でき,70Wでは窒化 物の回折ピークが大きく減少していることがわかった.こ の装置はスパッタ装置を転用した装置であり,投入電力を 高くしたことによりスパッタされたため,試料表面が削ら れている可能性があると考えられる.また,硬度の変化と 比較をすると, Cr-Nの回折ピークが確認された投入電力 50 W, 60 Wの試料に表面硬度の向上が見られた.

また, プラズマ処理時間を長時間にしていくと生成される窒化物に変化が見られた.処理時間8min以下では 見られなかった Cr-N の回折ピークが10min以上の試料 では見られた.それに伴い表面硬度の向上も見られたこ とから,処理時間ごとの硬さの変化からもCr-Nが起因 しているとの考察が得られる結果となった.

図3よりSUS304は50Wの際にCr-Nができ始めてい るが60Wのときに回折ピークが3つ現れており,図4 から60Wのときに硬度が向上していることがわかる. またSUS430は図7より50Wの際にCr-Nの回折ピーク が3つ現れており,図8から50Wのときに硬度が向上 していることがわかる.このことから,SUS430の方が 低い電力からCr-Nが生成されているため,硬度の向上 の要因となっているCr-Nの生成量がSUS430の方が多 くなっていることでSUS430の方が窒化処理後は硬度が 向上したのではないかと考える.

6. まとめ

本研究では、オーステナイト系ステンレス SUS304 と フェライト系ステンレス SUS430 を RF プラズマ窒化処 理することにより、表面に窒化鉄と窒化クロムを含む硬 化層を生成することに成功した.本結果をまとめると以 下の通りである.

- (1) X線回折装置による化合物の種類の変化より,投入 電力によって生成される化合物の種類やその回折ピ ークの数に変化が見られた.特に SUS304, SUS430 の両方に関して投入電力を増加させた際に窒化クロ ムが生成されることが確認できた.また,RFプラ ズマ窒化処理時間を増加させることでも窒化クロム の回折ピークの数が増加することが確認できた.
- (2) マイクロビッカース硬さ試験機による表面硬度の測定により,SUS304,SUS430ともに窒化クロムが生成された条件の表面硬度が向上している結果となったことから,窒化クロムの生成が表面硬度に起因していることが確認できた.
- (3) SUS304 と SUS430 の結果を比較すると、未処理の 試料では SUS304 が高硬度であったものの、窒化に より得られた最高硬度は SUS430 が SUS304 より高 いという結果が得られた。

- (4)本研究において表面硬度の観点から見た各試料の最 適窒化条件について、SUS304 は最高硬度 830 HV であった投入電力 60 W,処理時間 12 min が最適条 件と考えられる。
- (5) SUS430については1215 HVであった投入電力60 W, 処理時間12 min が本実験中の最高硬度であった. 今回用いた手法ではSUS304, SUS430ともに窒化 クロムの生成が行われると硬度が向上することがわ かったことから実用化に向けた700HV以上の硬度 となる必要な投入電力はSUS304は60 W, SUS430 は50 W である.
- (6)表面硬度が向上している窒化クロムが生成されている処理条件はSUS304は投入電力60W,処理時間10分で投入電力量は3600Whとなった.またSUS430は投入電力50W,処理時間10分で投入電力量は3000Whであった.窒化処理後の最高硬度を示す処理条件は両材料とも投入電力60W,処理時間12分で投入電力量は3600Whであった.

今回測定された硬度は自動車部品(900HV 程度)や刃 物に使用可能な高度であるため,SUS304 および SUS430 で満たすことのできる利用範囲が増えることが予想され るが,使用用途に合わせて耐食性や引張強さ等の評価も 必要である.

今後は,ステンレスのもう一つの特徴である耐食性の 評価及びその向上が必要である.

参考文献

- 1) 水野 誠:日本機械学会誌. 68 [556] (1965) 587
- 2) 上本圭一, 本岡直樹:電気製鋼, 72 [2] (2001)103
- 3) 原田和加大: 耐食材料. 溶接学会誌, 7 (2003) 16
- 4) 平澤淳一郎,尾崎芳宏:新技術.まてりある,43[3](2004)
 236
- 5) 村田 康, 大橋誠一:鉄と鋼, 78 [3] (1992) 346
- 6) 西本明生: Vacuum Society of Japan, 56 [8] (2013) 303
- 7) Abdou Garamoon: IEEE Transactions, **34** [4] (2006) 1066
- 8) 飯久保知人:ステンレスの基本と仕組み、秀和システム (2010) p.108
- H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi and T. Nanba: Atmospheric - pressure nonthermal plasma synthesis of ammonia over ruthenium catalysts. Plasma Processes and Polymers, 14 [6] (2016)
- 10)古川伸一,移川欣男:H₂+N₂ガス雰囲気中でのマグネト ロン方式による多結晶鉄箔の窒化現象と飽和磁化.日本 応用磁気学会学術講演概要集,p.298 (1996)