

## ホローカソード放電を利用した 高速プラズマイオン窒化法の検討\*

—非鉄金属のプラズマイオン窒化法による表面改質 (第 3 報)—

松田 福久\*\*, 中田 一博\*\*, 眞喜志 隆\*\*\*

### Rapid Plasma Ion Nitriding Process by means of Hollow Cathode Glow Discharge\*

—Studies of Surface Modification of Nonferrous metals by means of Plasma Ion  
Nitriding (PIN) Process (Report 3)—

by Fukuhisa Matsuda\*\*, Kazuhiro Nakata\*\* and Takashi Makishi\*\*\*

The feasibility of a rapid plasma ion nitriding process assisted by hollow cathode discharge has been examined for austenitic stainless steel (SUS304), ferritic stainless steel (SUS340) and Ni base heat resistant alloys (Inconel 625 and Udimet 500).

Hollow cathode discharge was easily realized by arranging two specimens on a cathode plate, so that their treating faces were set parallel at an optimum distance, which was different depending on the pressure of  $N_2+H_2$  mixed gas as 3 mm for 800 and 1330Pa, 5 mm for 270Pa or 15 mm for 80Pa. At these optimum conditions, the nitriding speed was increased to about 2 times as fast as that for a conventional plasma ion nitriding process at the same nitriding temperature and time without any decrease in the hardness of nitrided layer. This increase in nitriding speed was considered to be due to the high ionization rate of hollow cathode discharge in comparison with conventional glow discharge.

**Key Words:** Nitriding, Plasma nitriding, Hollow cathode, Surface hardening, Stainless steel, Nickel alloy

### 1. 緒 言

これまでの報告で、純金属では窒化硬化されないニッケル (Ni) でも、適当な窒化物生成元素を添加することで表面窒化硬化が可能となることを明らかにした<sup>1)</sup>。し

かしながら Ni 合金では、従来の窒化処理法に比べて窒化速度の速いプラズマイオン窒化法 (以下 PIN 法と呼ぶ) を用いても、厚い窒化層を得るためには長い窒化時間を必要とした<sup>2)</sup>。

ところで、PIN 法では窒素イオンやアンモニアイオンが試験片に衝突することで試験片中に窒素が伝達されていくと言われている<sup>3)</sup>。このため、プラズマのイオン化率を増加させれば、試験片中へ伝達される窒素の量が増加し、その結果として窒化層の形成速度が増加すると考えられる。プラズマのイオン化率を増加させる方法には、例えば、マグネトロンを利用する方法やホローカ

\*原稿受付 平成元年 8 月 30 日 昭和 61 年度秋季全国大会で発表

\*\*正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute, Osaka Univ.

\*\*\*正 員 琉球大学工学部機械工学科 Member, University of the Ryukyus

ソード放電を利用する方法がある。ホローカソード放電は、マグネトロンのような特別な装置を使わず、比較的簡単に利用することができる。このため本研究では、ホローカソード放電を PIN 法に適用して窒化速度の迅速化の可能性について検討した。

## 2. 使用材料および実験方法

### 2.1 使用材料

試験片としては、窒化速度の遅い代表的な合金であるオーステナイト系ステンレス鋼の SUS 304 (18 Cr-8 Ni) および比較のために窒化速度の比較的早いフェライト系ステンレス鋼の SUS 430 (17 Cr) を用いた。また、Ni 合金として前報<sup>2)</sup>で報告した Ni 基耐熱合金の Inconel 625 および Udimet 500 を用いた。これらの材料はいずれも市販材である。試験片形状は、SUS 304 および 430 については幅 200 mm × 高さ 30 mm × 厚さ 12 mm とし Inconel 625 および Udimet 500 は幅 10 mm × 高さ 20 mm × 厚さ 5 mm とした。各試験片は、窒化処理前に表面をエメリー紙の 1200 番まで研磨した後アセトン中で超音波洗浄を行なった。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 ホローカソード放電法について

ホローカソード放電の大きな特長は、通常のグロー放電に比べて同じ放電電圧でも非常に高い放電電流を維持できることである。この理由は、一般に次のように説明されている<sup>4)</sup>。Fig. 1 に 2 枚の平行平板陰極を、お互いの負グローが重なるように配置した場合のホローカソード放電の発生状態を模式的に示す。陰極が 1 枚の平板からなる通常のグロー放電の場合、陰極から放射された電子は速い速度で負グロー中を通過して陽極に達する。このため、電子と中性ガス粒子との衝突の機会是比较的少ない。これに対して、ホローカソード放電では、例えば、一つの陰極 (Fig. 1(1)) から放射された電子は、対向している陰極 (Fig. 1(2)) の陰極降下部や負グローの領域に侵入し、そこで速度を減ぜられる。そして逆方向に

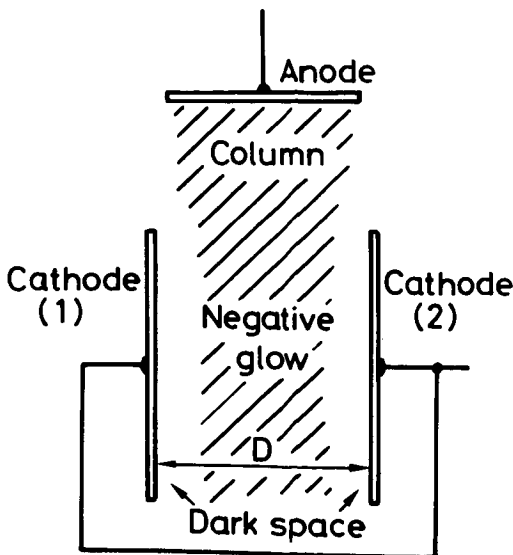


Fig. 1 Schematic illustration of hollow cathode discharge between two parallel cathodes

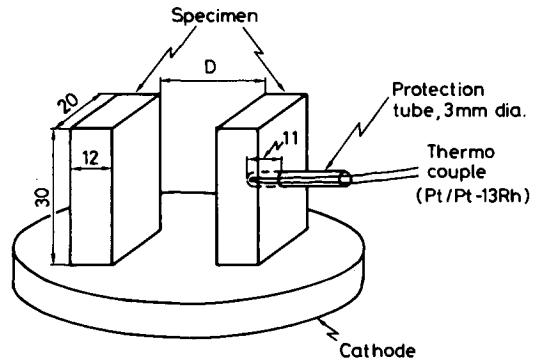


Fig. 2 Specimen arrangement on a cathode plate and method of measuring specimen temperature

もとの陰極 (Fig. 1(1)) に向かって加速される。このようにして両陰極間での電子の往復運動が、電子が運動エネルギーを失って陰極間から陽極に向かって引き出されるまで続く。このため、電子と中性ガス粒子との衝突の機会が大きく増加する。したがって、ホローカソード放電では励起あるいは電離される電子の数は増加し、プラズマ中のイオン化率および放電電流が増加する。このようなホローカソード放電を PIN 法に適用するには、窒化試験片を、例えば Fig. 1 に示す陰極板のように適当な間隔を置いて配置すればよいことになる。

#### 2.2.2 実験方法

本研究で使用した PIN 処理装置およびその処理方法は前報<sup>1)</sup>と同一である。ホローカソード放電は、Fig. 2 に示したようにステンレス製陰極上に 2 枚の試験片をそれぞれ対向させて配置させることで発生させた。この時、2 枚の試験片間がホローカソード放電状態となるため、窒化処理温度としては、対向している側の試験片表面温度を測定する必要がある。このため、Fig. 2 に示すように試験片の裏面より保護管とともに挿入した熱電対 (Pt/Pt-13 Rh, 0.3 mm dia.) にて、試験片内表面より 1 mm 内部の温度を測定することで所定の温度に保った。窒化温度は、高い硬さが得られる条件としてステンレス鋼および Ni 基耐熱合金に対してそれぞれ 793 および 873 K とし、窒化時間は 3.6 から 10.8 ks まで変化させた。反応ガスは窒素と水素の混合ガスで、ガス比は  $N_2 : H_2 = 1 : 1$  (体積比) と一定とした。

また、雰囲気ガス圧によって最も電離効率の良い試験片間距離 (この値を  $D_{op}$  とする) が変化するため、雰囲気ガス圧を 80 から 1330 Pa まで変化させ、また同時に試験片間距離 (この値を  $D$  とする) を 1 から 50 mm まで変化させて、各雰囲気圧力での  $D_{op}$  の値を検討した。この検討には主として SUS 304 を用いた。窒化処理後、試験片断面での硬さおよび窒化層厚さ測定を行ない、ホローカソード放電の窒化層硬さおよび窒化速度に及ぼす影響について検討した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 放電特性

Fig. 3(a), (b) および (c) に従来の PIN 法 (以後これを Single 法と呼ぶ)、およびホローカソード放電法 (以後これを Double 法と呼ぶ) の  $D$  が 3 および 30 mm の時

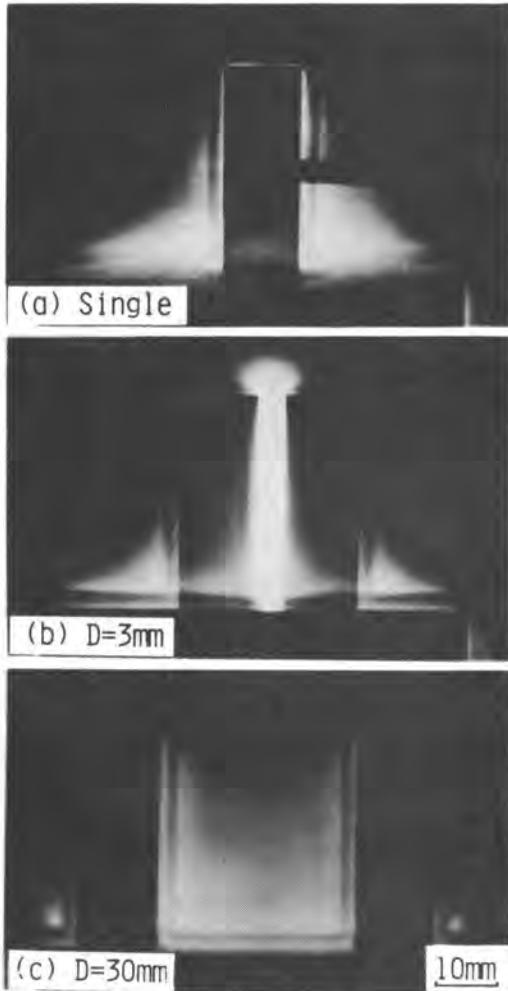


Fig. 3 Typical view of glow discharge in  $N_2+H_2$  mixed gas of 800Pa at 973K: (a) single specimen, (b)  $D=3$  and (c)  $D=30$  mm, (SUS304)

の放電状況を示す。この時の窒化温度は 793 K および 雰囲気ガス圧は 800 Pa である。いずれの場合も、試験片の周囲には、暗い陰極暗部とさらにそのまわりの明るい負グローが認められた。また、 $D=3$  mm では試験片間にはホーカソード放電の特徴である強い発光が認められた。この発光は  $D=30$  mm では弱くなるものの Single 法に比べまだ強くなっていた。

Fig. 4 に Single 法 (●) および Double 法 (○) において雰囲気ガス圧を 270, 800 および 1330 Pa と変化させたときの試験片間距離,  $D$  に対するグロー放電の放電電圧, 放電電流および投入電力の変化を示す。この時, 窒化温度はいずれも 793 K となるように投入電力を調節した。放電電圧, 放電電流および投入電力はいずれも同じ  $D$  の値で最低値を示した。また, この最低値を示す  $D$  の値は雰囲気ガス圧で異なり, 雰囲気ガス圧が 270 Pa で約 5 mm, 800 および 1330 Pa で約 3 mm となった。さらにこの様な  $D$  の値では Fig. 3(b) に見られるような強

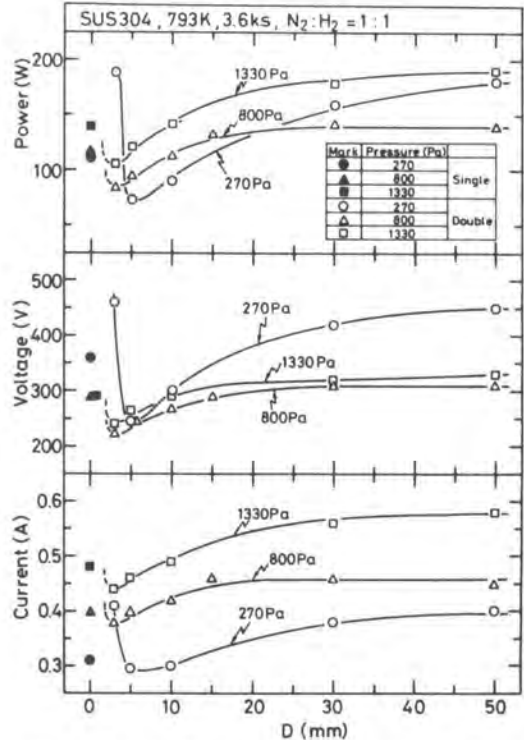


Fig. 4 Effect of specimen distance "D" on electric power input, discharge voltage and current

い発光が認められた。この値よりも  $D$  を減少させると電圧は急激に上昇し、いわゆる阻止グローの状態となって試験片間には発光が認められなくなった。逆に  $D$  の増加により放電電圧, 放電電流および投入電力も増加し、一定の値に飽和する傾向を示した<sup>\*)</sup>。このときの雰囲気ガス圧の低い 270 Pa では放電電圧が 800 および 1330 Pa の場合よりも大きくなっていった。

一般に、ホーカソード放電が起こった場合、一定の放電電圧ならば放電電流は著しく増加し、かつ試験片の温度も増加する<sup>4)</sup>。しかしながら、本研究では窒化温度を一定に保っているため、ホーカソード放電が起こった場合、放電電圧や放電電流などが低下したものである。すなわち、ホーカソード放電では、より少ない投入電力で同一窒化温度を維持できることになる。このため、Fig. 3 および 4 の結果から、放電電圧や放電電流が最も小さくなったときの  $D$  の値が、それぞれの雰囲気ガス圧でのホーカソード放電の  $D$  の最適値,  $D_{opt}$  であると考えられる。

### 3.2 窒化処理後の断面硬さ分布

Fig. 5 に SUS 304 の窒化温度 793 K, 窒化時間 3.6 ks, 雰囲気ガス圧 800 Pa で窒化処理した後の  $D$  に対する断面硬さ分布の変化を示す。いずれの場合も、硬さ分布は母材と硬化層との境界で急激に増加し、母材の硬さ

脚注<sup>\*)</sup>  $D$  の増加によりこれらの値は Single 法の場合の値に飽和すると考えられたが、Single 法と Double 法での試験片の放電面積および熱容量等の違いにより Double 法の方が Single 法よりも大きな値となった。

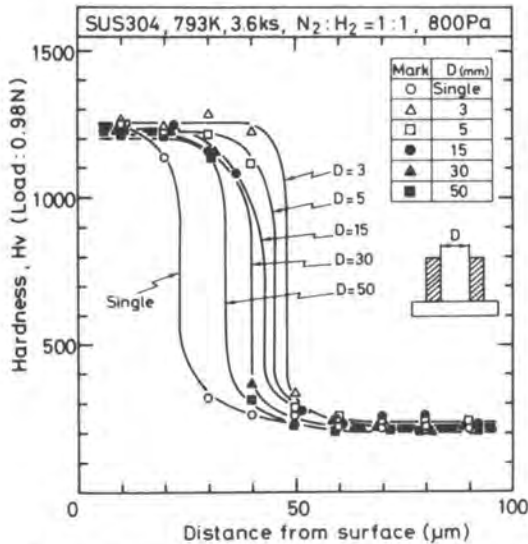


Fig. 5 Hardness distribution on crosssection of nitrated specimen at 793K for 3.6ks in  $N_2+H_2$  mixed gas of 800Pa for various D values

(Hv 200) よりも非常に高い値となり、D の値と関係なくほぼ一定の Hv 1200~1300 となり、またこの硬さは Single 法とほぼ同じ値であった。これらの試験片表面の X線回折結果より、硬化層中には  $\gamma'-Fe_4N$  および CrN が同定され、さらにこれらの回折線が非常にブロードであったことから、微細に形成された窒化物および窒化物やマトリックス中の大きな格子歪によって高い表面硬さを示したと考えられた。

しかしながら、硬化層の幅は D の値によって大きく異なった。最も厚い硬化層は D=3mm で得られ、この値は 3.1 節で述べた様に雰囲気圧力が 800 Pa の時のホローカソード放電の最適条件であった。この値よりも D が増加すると硬化層厚さは減少するが、D=50mm でも Single 法よりも厚くなっていた。以上のことから、ホローカソード放電は PIN 処理に非常に有効であり、通常の PIN 法に比べ同一硬化温度及び時間で硬化層の硬さ低下をまねくことなくより厚い窒化層を得ることができ、さらに投入電力も小さくできることが明らかとなった。

### 3.3 試験片間距離および雰囲気圧力に対する窒化層厚さの変化

Fig. 6 に Single 法および Double 法で D を 1, 3, 10, 30 および 50 mm と変化させたときの試験片断面組織を示す。この時の窒化処理条件は Fig. 5 と同一である。図中の濃い灰色の部分窒化層であり、窒化層と母材との界面は直線状で、窒化層は試験片表面と平行に形成され、また、それぞれの窒化層厚さは Fig. 5 に示した硬化層厚さと一致した。D=1mm では窒化層が形成されなかったが、これは、3.1 節で述べたように試験片間が阻止グロー状態となったために試験片間で放電が起らなかったためと考えられる<sup>\*)</sup>。

脚注<sup>\*)</sup> 対向面以外の試験片表面はグロー放電状態になっていたため、窒化層は形成されていた。

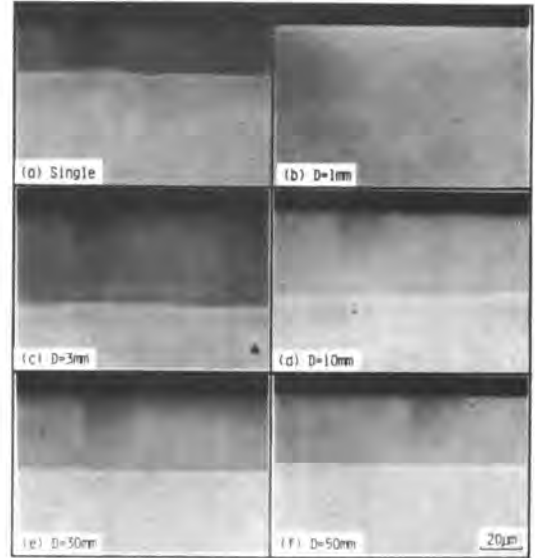


Fig. 6 Typical crosssectional microstructure on nitrated specimens: (a) single specimen, (b) D=1, (c) D=3, (d) D=10, (e) D=30 and (f) D=50 mm

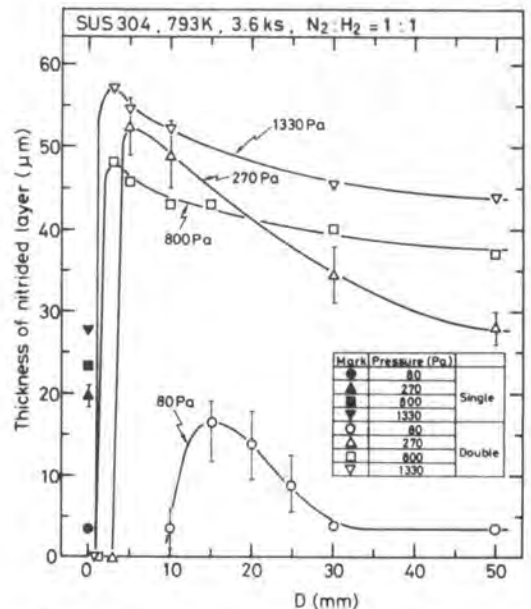


Fig. 7 Relation between nitrated layer thickness and D value under different gas pressure

次に、Fig. 7 に雰囲気圧力を変化させたときの D に対する窒化層厚さの変化を示す。窒化温度および窒化時間をそれぞれ 793 K および 3.6 ks と一定とした。いずれの圧力においても Double 法が Single 法に比べて厚い窒化層を形成していた。また、圧力が 80, 270, 800 および 1 mm 以下では、例えば Fig. 6(b) に示すように窒化層はほとんど形成されなかった。これはこれらの圧力で試験片間阻止グローの状態になったためと考えられ

た。またこの図から、各雰囲気圧力で、それぞれ最も厚い窒化層を形成する  $D$  の値、すなわち  $D_{op}$  があることがわかった。この  $D_{op}$  は雰囲気圧力の減少とともに増加し、800 および 1330 Pa では 3 mm、270 Pa では 5 mm および 80 Pa では 15 mm であった。また、この様な  $D_{op}$  の状態で PIN 処理を行なった場合には、すでに述べたように放電電圧および電流の減少ならびに試験片間での強い発光が認められた。このため、これらの実験結果は、それぞれの圧力で  $D_{op}$  がホローカソード放電状態となっていることを示していると考えられた。

次に、 $D$  にこのような最適値 ( $D_{op}$ ) が依存する理由は次の様に考えられる。すなわち、平行平板陰極を用いてホローカソード放電を形成させる場合、すでに述べたようにそれぞれの陰極の負グローの領域が重なるようにする必要がある。しかしながら、両陰極間が非常に狭い場合、陰極間は阻止グロー状態となって放電が行なわれない。逆に両陰極間が広い場合、負グローの重なる領域が小さくなるのでホローカソード放電の効果も減少する。さらに窒化層厚さには雰囲気圧力も影響し、Fig. 7 に示すように圧力の増加とともに窒化層厚さも増加した。ここで、雰囲気圧力が 270 Pa では、 $D=5$  および 10 mm のときの窒化層厚さが 800 Pa の場合よりも多少大きく、1330 Pa のときと同程度の厚さとなった。これは、一般に雰囲気圧力が低いほど負グローの範囲は広がるため負グローの重なりが大きくなり、ホローカソード放電でのイオン化率が大きくなったためと考えられた。また、雰囲気圧力が 80 Pa の様に非常に低い場合には、イオン化率は大きいにもかかわらず、圧力が低いためにイオンの総量が少なく、このため圧力が高い場合に比べ窒化層は薄くなったと考えられる。

次に、雰囲気圧力での  $D_{op}$  の値と陰極暗部の厚さとの関係を検討した。Fig. 8 に各雰囲気圧力に対する  $D_{op}$  と陰極暗部の厚さの関係を示す。このとき陰極暗部の厚

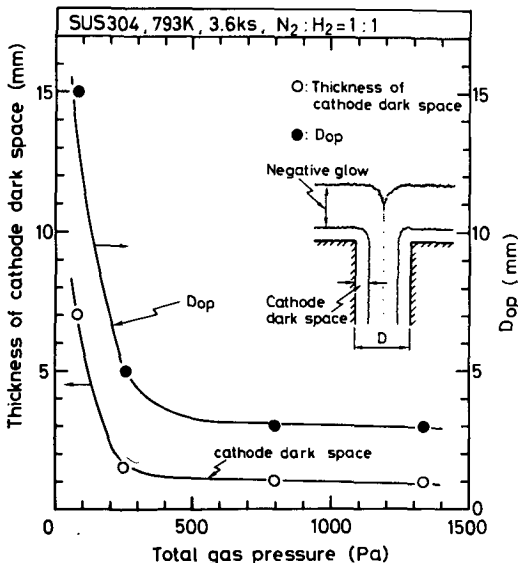


Fig. 8 Relation between cathode dark space and optimum specimen distance " $D_{op}$ " under different gas pressure

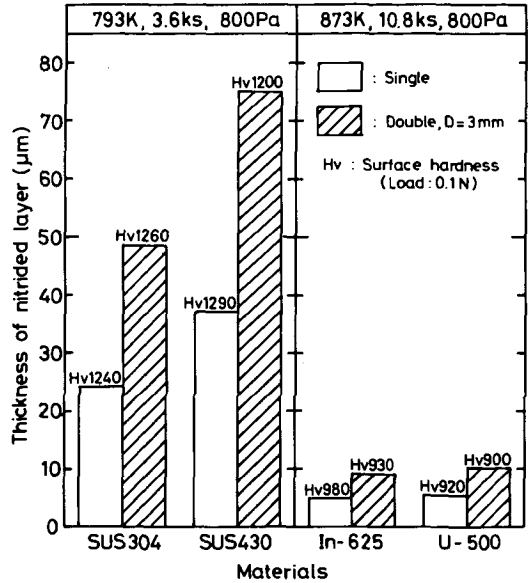


Fig. 9 Comparison of surface hardness and nitrided layer thickness between conventional and hollow cathode PIN processes for SUS-304, 430 and Inconel 625 and Udimet 500

さは、放電状態を写真撮影し、その写真上から試験片の周囲の暗い部分の厚さを測定して用いた。一般に、陰極暗部の厚さは圧力の増加とともに減少するが、 $D_{op}$  もこれと同様の関係を示した。また、 $D_{op}$  はそれぞれの圧力の陰極暗部の厚さの約 2 から 3 倍となっており、一般にホローカソード放電では、ふたつの陰極暗部が重なる直前が最も電離効率が高いと言われていることと一致した<sup>4)</sup>。

### 3.4 各種合金に対するホローカソード放電法の適用

Fig. 9 にオーステナイト系ステンレス鋼の SUS 304 およびフェライト系の 430, Ni 基耐熱合金の Inconel 625 および Udimet 500 の通常の PIN 処理 (Single 法) およびホローカソード放電法 (Double 法) で処理したときの表面硬さおよび窒化層厚さの比較を示す。窒化処理条件はステンレス鋼では 793 K × 3.6 ks, Ni 基耐熱合金では 873 K × 10.8 ks とした。この時の、雰囲気圧力はいずれの処理も 800 Pa とし、Double 法の調片間距離は 800 Pa における  $D_{op}$  である 3 mm とした。

いずれの合金も、Double 法で処理した場合、窒化層厚さは同一の窒化処理条件でも通常の Single 法に比べ約 2 倍の厚さを示した。また、表面硬さは各合金ともいずれの処理法でもほとんど変化せず高い値を示した。したがって、ホローカソード放電を PIN 法に適用することで、表面硬さを低下させることなく窒化速度の迅速化が可能となる事が明らかとなった。

## 4. 結 言

2 枚の平行平板型陰極によるホローカソード放電を PIN 処理に適用し、窒化速度の迅速化の可能性について検討した。すなわち、2 枚の試験片間距離を種々の雰囲気圧力のもとで変化させることでホローカソード放電の効果を変化させ、その時の窒化層厚さおよび硬さの変化

について検討した。本研究で得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 平行平板型のホローカソード放電法を PIN 法に適用することにより、窒化層の硬さの低下をまねくことなく、また特別な装置を使用することなく通常の PIN 法に比べ約 2 倍の窒化層形成速度が得られた。

(2) 2 枚の対向する試験片間距離には、最も速い窒化速度の得られる最適距離  $D_{op}$  が存在した。試験片間距離がこれよりも大きい場合には窒化層厚さは減少し、逆に小さな場合には阻止グロー状態のために窒化層は形成されなくなる傾向にあった。この  $D_{op}$  は雰囲気圧力で異なり、800 Pa および 1330 Pa で 3 mm, 270 Pa で 5 mm, 80 Pa で 15 mm と雰囲気圧力の低いほど大きくなる傾向にあった。しかし、これら  $D_{op}$  はいずれもそれぞれの圧力での陰極暗部の厚さの 2～3 倍であった。

(3) ホローカソード放電法では試験片間距離が最適距離  $D_{op}$  の場合、同一窒化温度を維持するための放電電圧および電流は、通常の PIN 法に比べ小さく、このため投入電力も少なく、省エネルギーの観点からも有効であった。

#### 参 考 文 献

- 1) 松田, 中田, 眞喜志, 木谷: “プラズマイオン窒化法による Ni 合金の表面硬化に及ぼす合金元素の影響”, 溶接学会論文集, Vol. 6 (1988) No. 3, 436-441
- 2) 松田, 中田, 眞喜志: “プラズマイオン窒化法による Ni 合金の表面硬化”, 溶接学会論文集, Vol. 5 (1987) No. 4, 452-457
- 3) Hudis: “Study of ion-nitriding”, J. Appl. Phys., Vol. 44 (1973) No. 4 1489-1496
- 4) エンゲル: “プラズマ工学の基礎” オーム社 (1985)