

# 大気圧・非加熱環境下での 窒化処理を含む表面改質処理方法

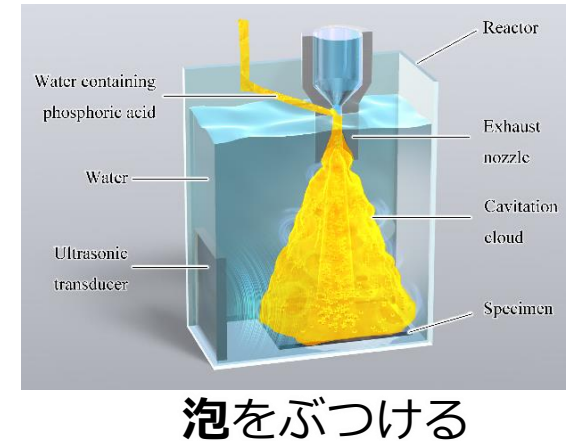
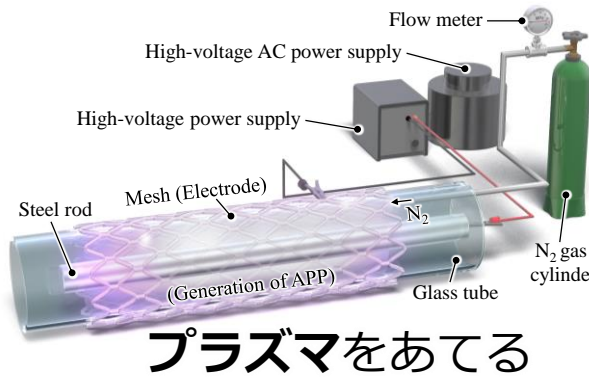
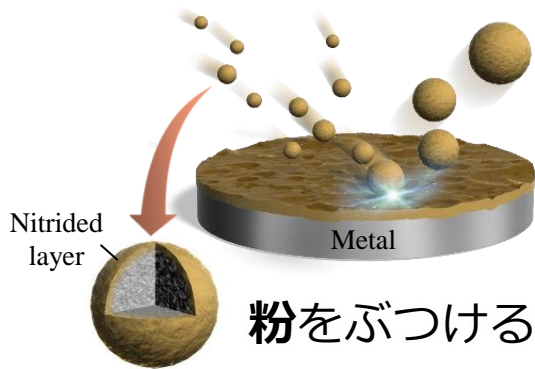
静岡大学 工学部 機械工学科  
准教授 菊池 将一

2024年11月28日

# 大気圧・非加熱環境下での窒化処理を含む表面改質処理方法



## 【本講演のメイン】

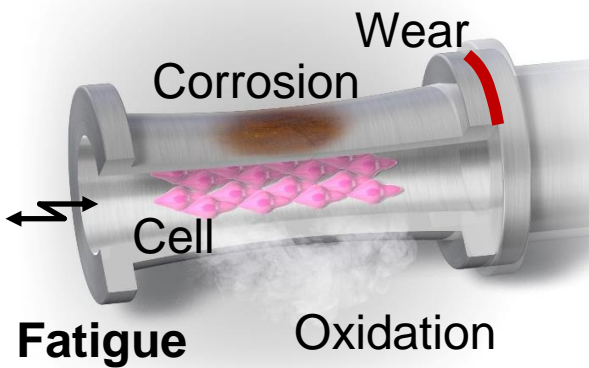


発表者が取り組んでいる「加熱しない表面改質」技術

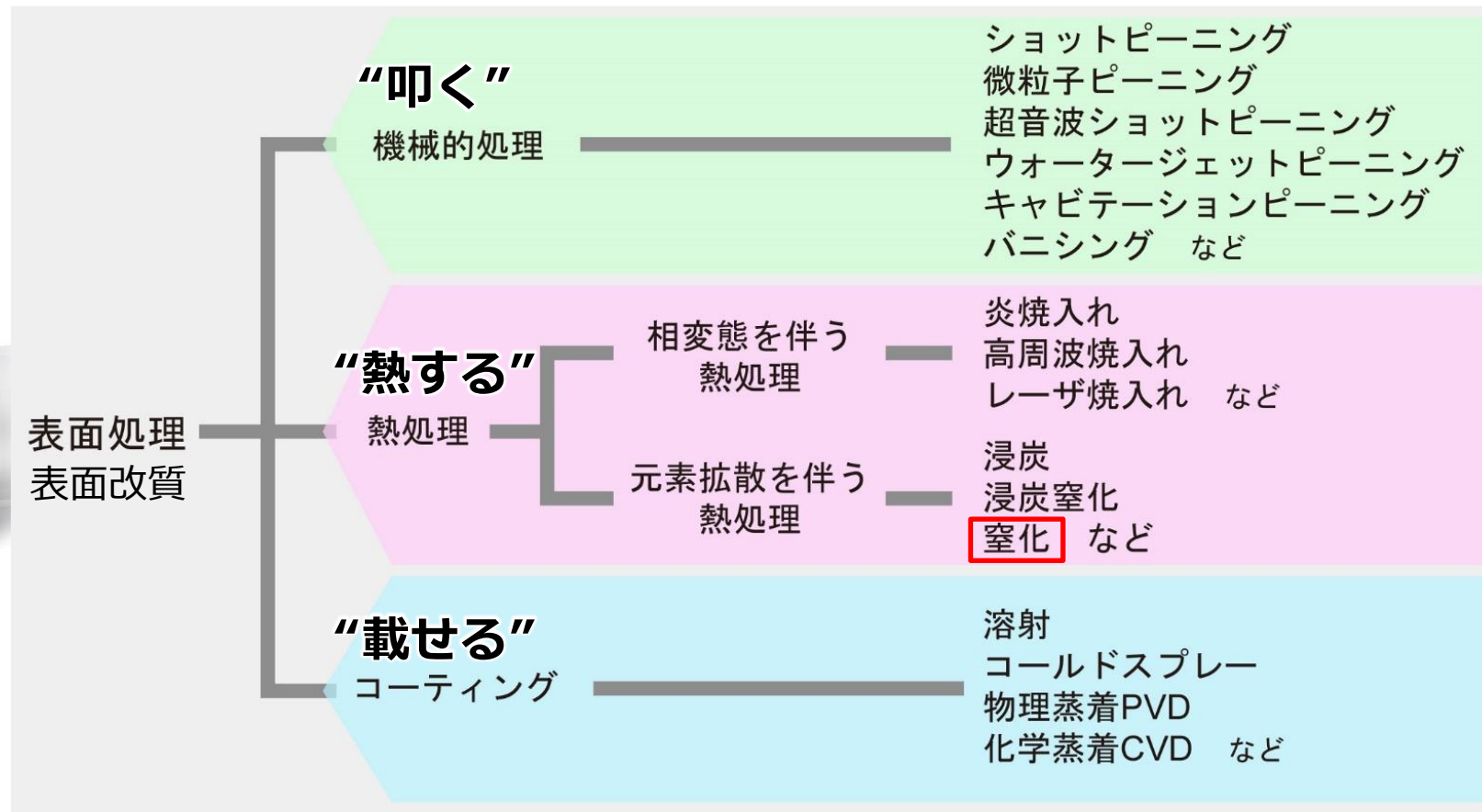
# なぜ、材料表面を改質するのか？

材料の破壊・破損は、**材料表面**において発生しやすい

↓  
材料の**表面ミクロ組織**を改質することにより、力学特性を向上



実部材の損傷を示す  
概念図



力学特性向上に有効な表面改質の分類例

# 窒化処理とは

窒化：材料表面に窒素を拡散させる熱処理

## 効果

- 金属材料表面に硬質な窒化層を形成
- 摩擦摩耗特性や疲労特性が向上
- 処理時の変形が少ない

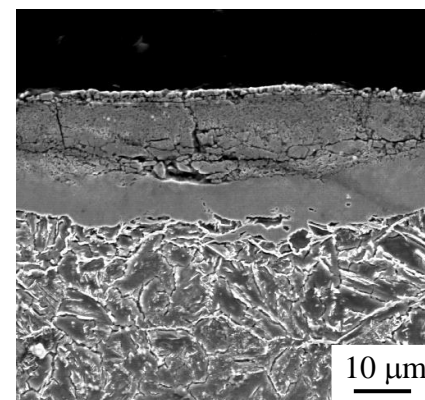
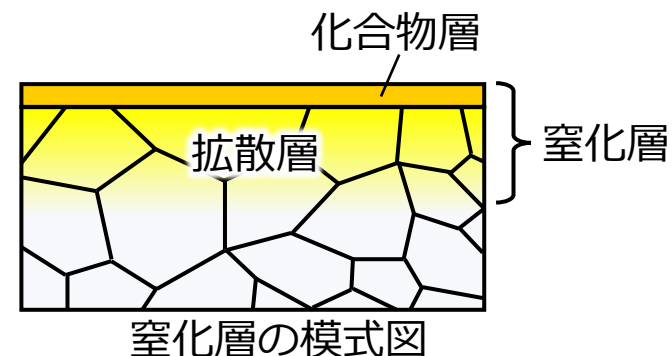
実用されている窒化手法

- **ガス窒化**： $\text{NH}_3$ ガス中で約 $500^\circ\text{C}$ に加熱
- **プラズマ窒化**： $\text{N}_2$ ガス中で真空放電

## 窒化処理の問題点

- 有害な $\text{NH}_3$ ガスを使用 → 環境や人体に有害，排気処理
- 真空装置が必要 → 資本コストや処理コストが増大

$\text{NH}_3$ ガス・真空装置が不要な窒化法を開発する着想に至った



## 従来窒化技術とその問題点

既に実用化されているものには、ガス窒化やプラズマ窒化等があるが、

NH<sub>3</sub>ガスの使用

真空装置の使用

等の運用面での問題がある。表面改質効果は問題なく、広く利用されているものの、SDGsの観点からは別の窒化駆動力を用いた窒化法の開発が必要と考えられる。

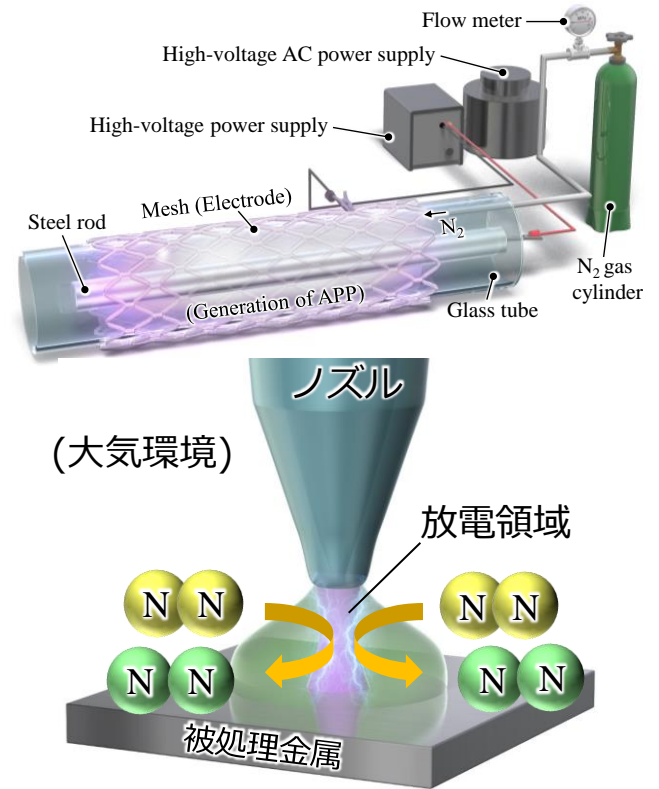
# 大気圧プラズマを利用した窒化処理

プラズマ

大気圧下で生成

大気圧プラズマ

- 正と負の荷電粒子が共存し，電氣的にほぼ中性を保った状態
- 活性化した気体
- 放電によって生成



## 本研究

- 電極形状を工夫し，放電領域を制御  
→ 処理領域の制御が容易
- 疲労特性に関する検討（一部）

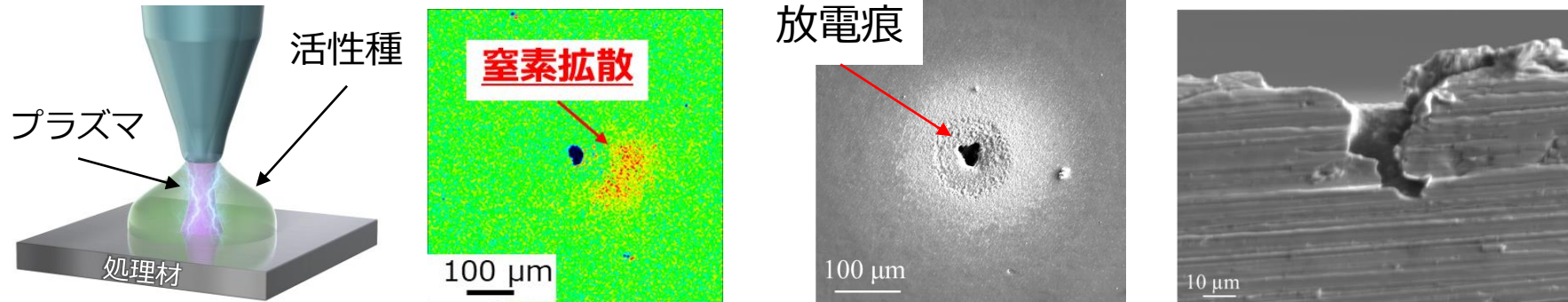
## 大気圧プラズマ処理装置を自作

## 研究目的

- 大気圧プラズマを援用した無害・低コスト・処理領域の制御性が高い窒化手法の提案
- 提案手法の表面改質効果の検討

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (試行錯誤段階1)

## 局所放電型ダイレクト式大気圧プラズマ処理

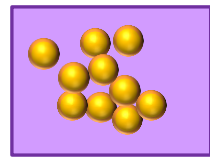


- 窒化層は形成されたものの、被処理面に放電痕が形成  
→ 構造部材の適用に問題を抱える

## 改良案：リモート式大気圧プラズマ処理

輸送

金属材料



大気圧プラズマ

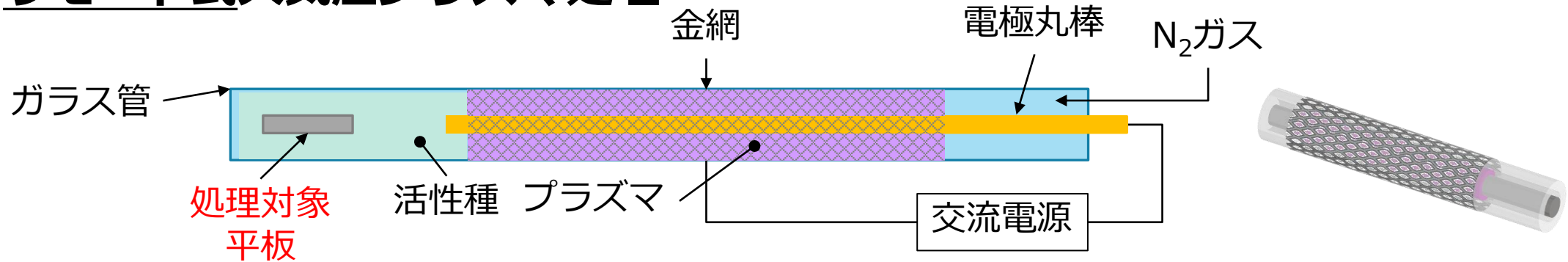
● 窒素活性種

**狙い：** 処理材に直接通電させずに大気圧プラズマによる窒素活性種を生成し、処理材へ輸送

- 放電痕の形成を抑制
- 窒素活性種の輸送により窒化を行う

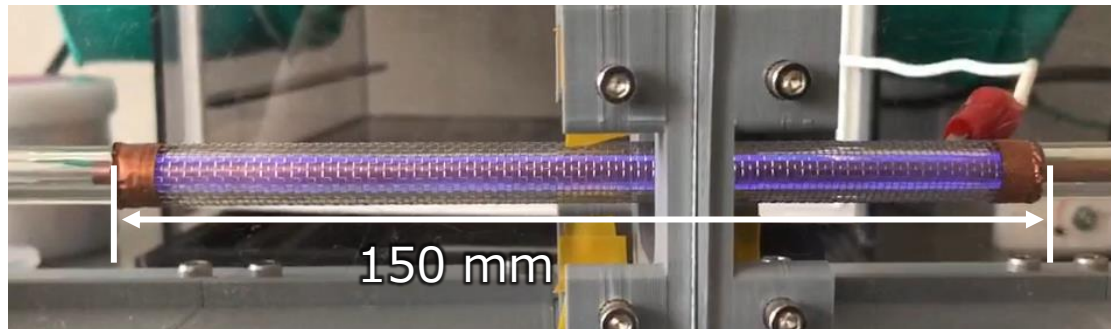
# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (試行錯誤段階2)

## リモート式大気圧プラズマ処理



- ガラス管が誘電体となり，銅棒と金網との間で誘電体バリア放電
- 放電領域でN<sub>2</sub>ガスがプラズマ化，窒素活性種が生成
- 生成した活性種をN<sub>2</sub>ガスフローによって輸送
- 輸送された窒素活性種が処理平板表面に到達することで窒化を狙う

⇒窒化されず



(動画)

ガラス管： 内径6 mm  
          外径10 mm  
電極丸棒： 銅合金(Φ 4)  
放電領域： 150 mm



# 大気圧プラズマを利用した窒素処理 (本発明)

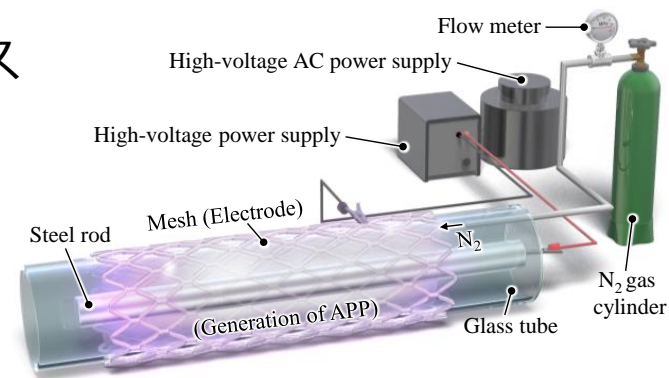
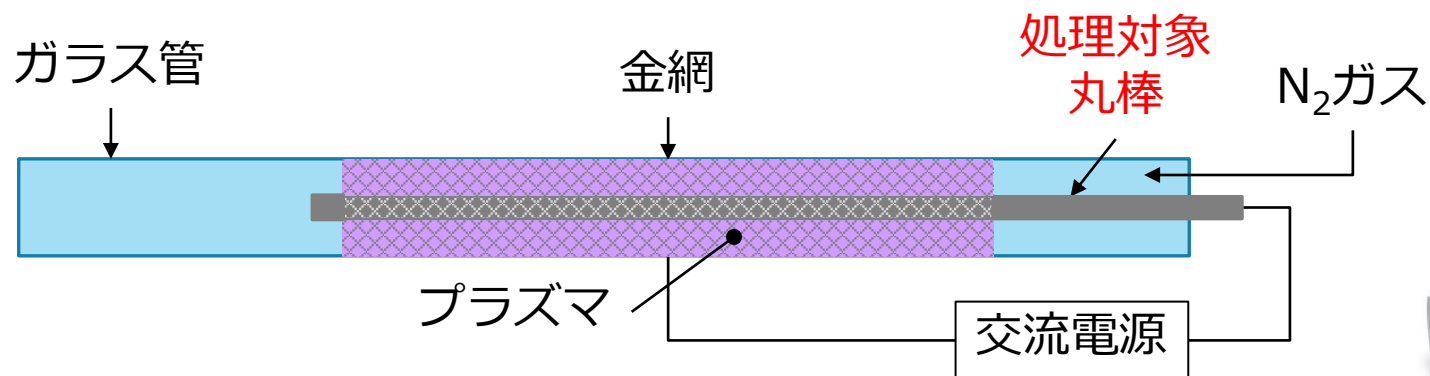
窒素活性種の生成は認められるが、窒素拡散は認められなかった

→ 活性種の寿命は非常に短く、大気圧下で輸送を行うことは困難

→ 処理材上で活性種を生成するダイレクト式が有効？との着想に

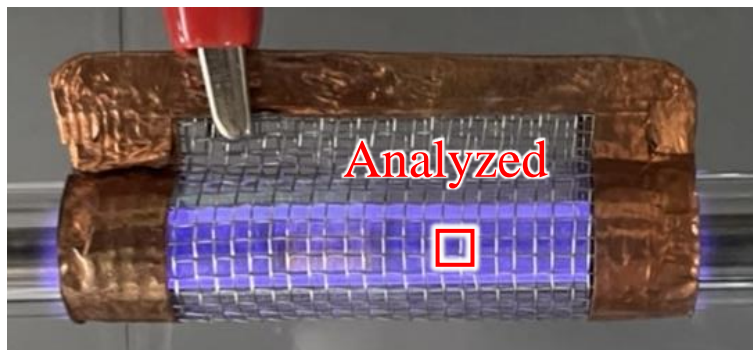
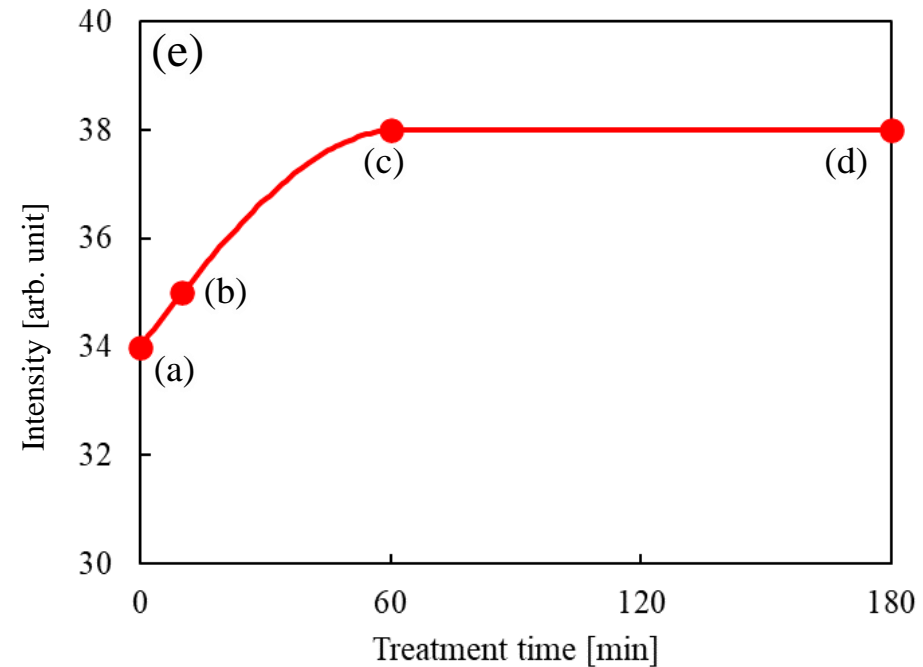
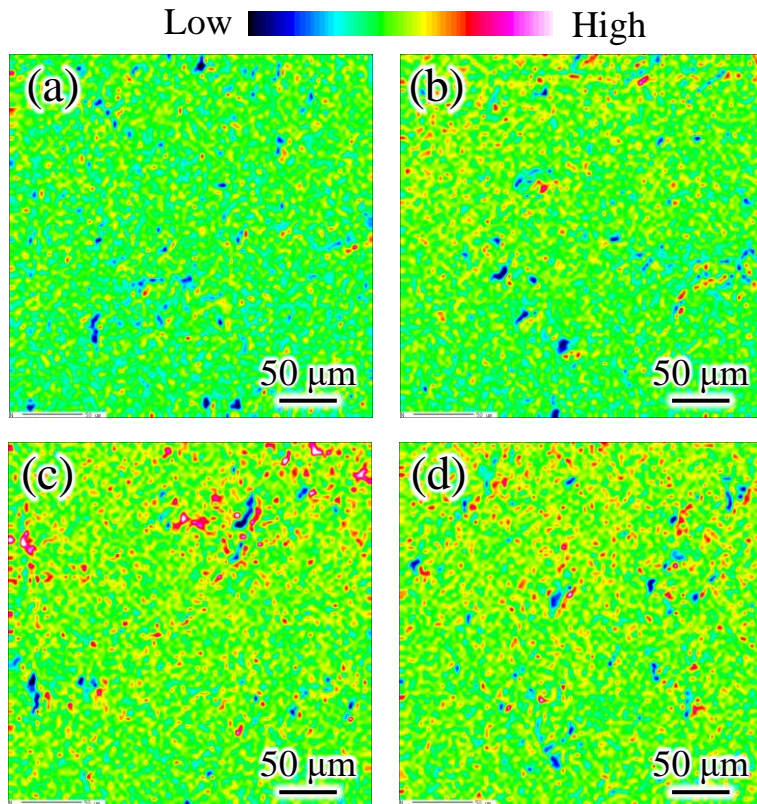
## 広領域型ダイレクト式大気圧プラズマ窒素

→ リモート式大気圧プラズマ処理装置の丸棒電極を処理材(鋼)とする



- 広範囲に放電を発生させることによって放電による損傷を抑制
- 放電痕の抑制と窒素拡散の両立を狙う

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (本発明)

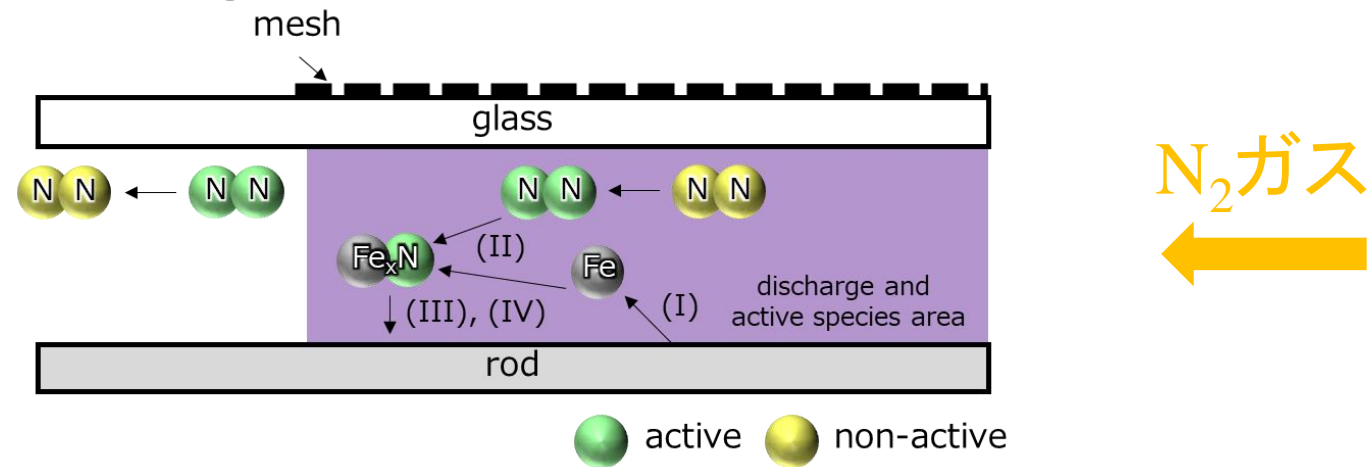


- 処理時間60 minまでは処理効果の向上が認められる
- 60 minを超えると窒素検出強度は飽和

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (本発明の効果発現機構)

## 大気圧プラズマ処理モデルおよびメカニズムに関する検討

鋼に対する従来の(低圧)プラズマ窒化では、窒化鉄が重要な窒素キャリアであることが報告されている



- I. 放電により鉄原子が遊離
- II. 遊離した鉄原子とプラズマ中に存在する窒素活性種が反応することによって窒化鉄原子が生成
- III. 窒化鉄原子が処理材である丸棒表面に堆積
- IV. 堆積した窒化鉄原子が窒化層として形成

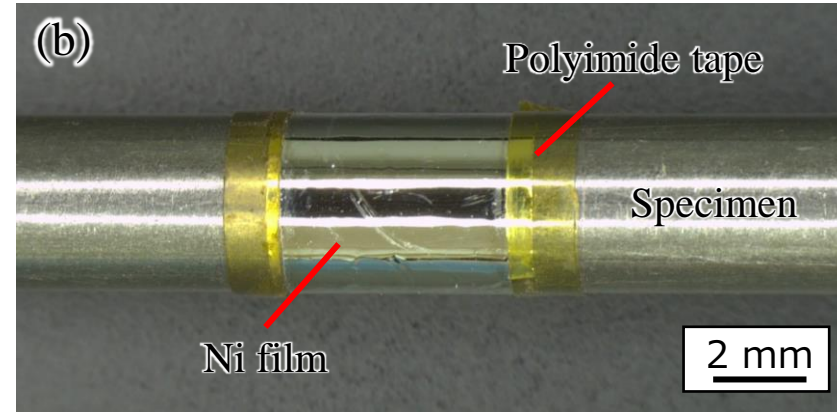
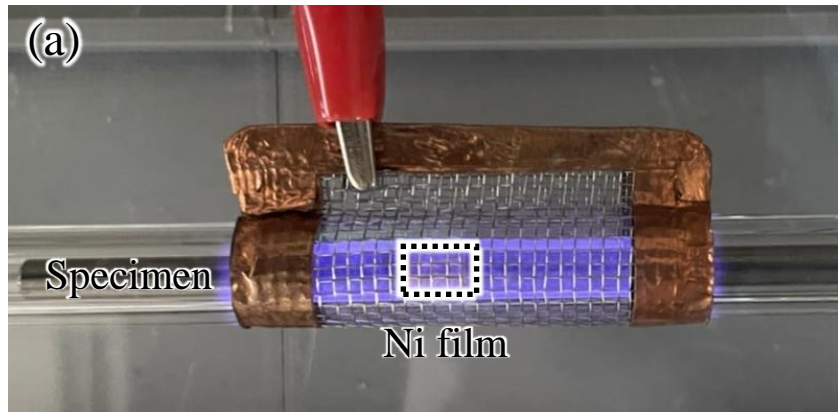
# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (本発明の効果の検証方法)

前ページの仮説が正しいければ、叩き出された窒化鉄 ( $\text{Fe}_x\text{N}$ ) が表面に堆積するはず

⇒Ni薄膜を貼付して処理後に分析することにした

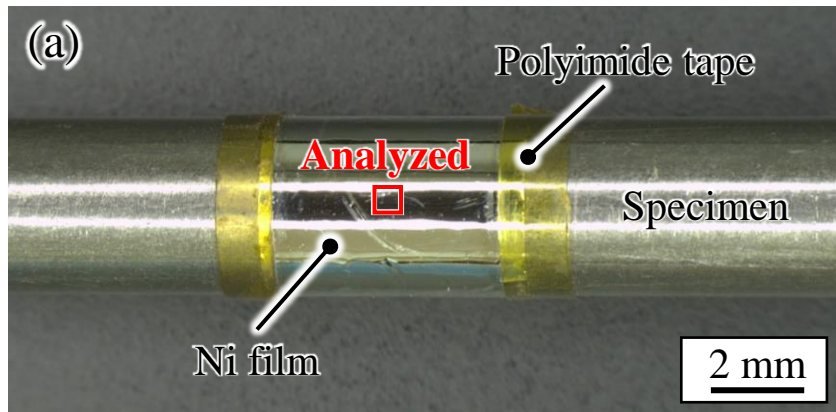
## 処理条件

- 処理電圧：9 kV
- 処理時間：60 min
- $\text{N}_2$ 流量：1 L/min



処理表面のNi薄膜上にNおよび鋼構成元素 (Fe) が検出されれば、仮説が正しいと証明される検証実験

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (本発明の効果の検証1)



- Ni薄膜を載せて大気圧プラズマ処理を実施
- Ni薄膜表面のFeとNの検出強度が増加

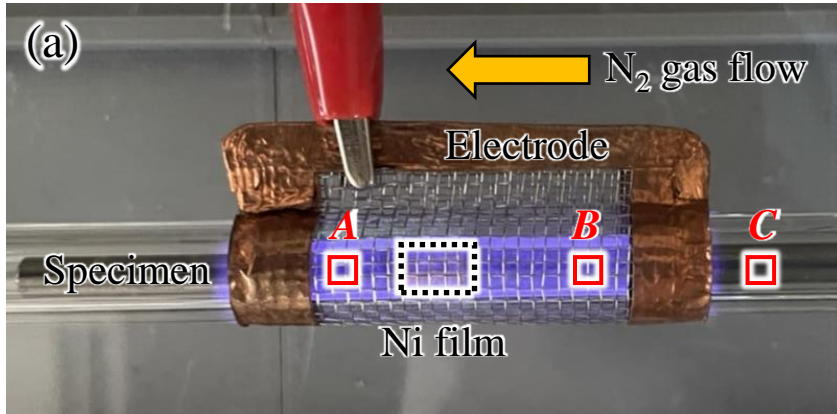
Low High

|                    | SEM | Ni | Fe | N |
|--------------------|-----|----|----|---|
| (b) Untreated      |     |    |    |   |
| (c) Plasma-treated |     |    |    |   |

← Ni薄膜表面の  
元素分析結果

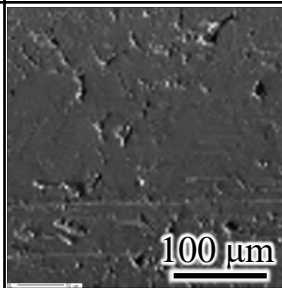
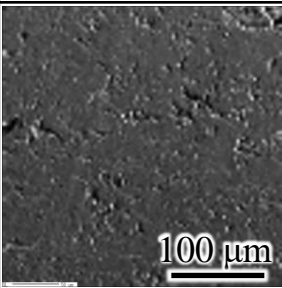
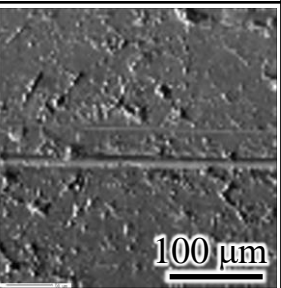
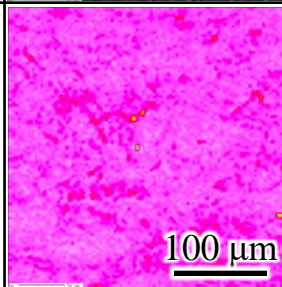
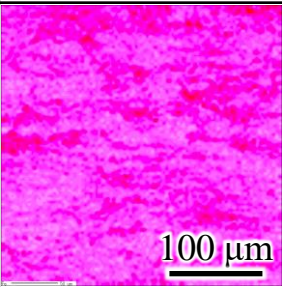
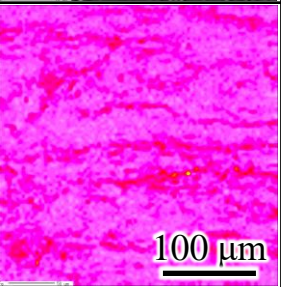
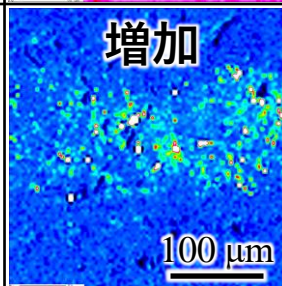
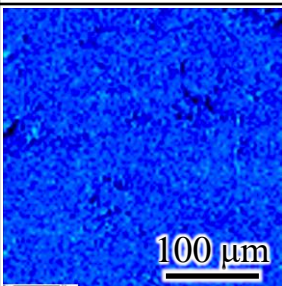
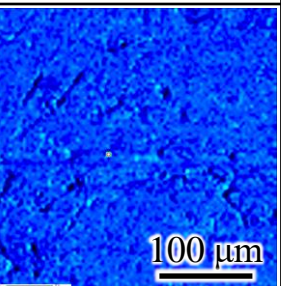
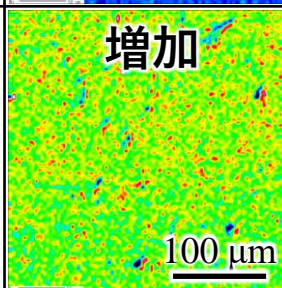
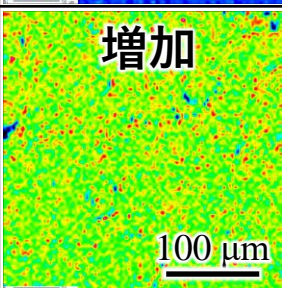
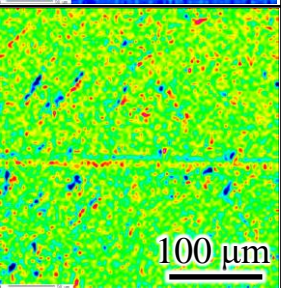
# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (本発明の効果の検証2)

Low  High



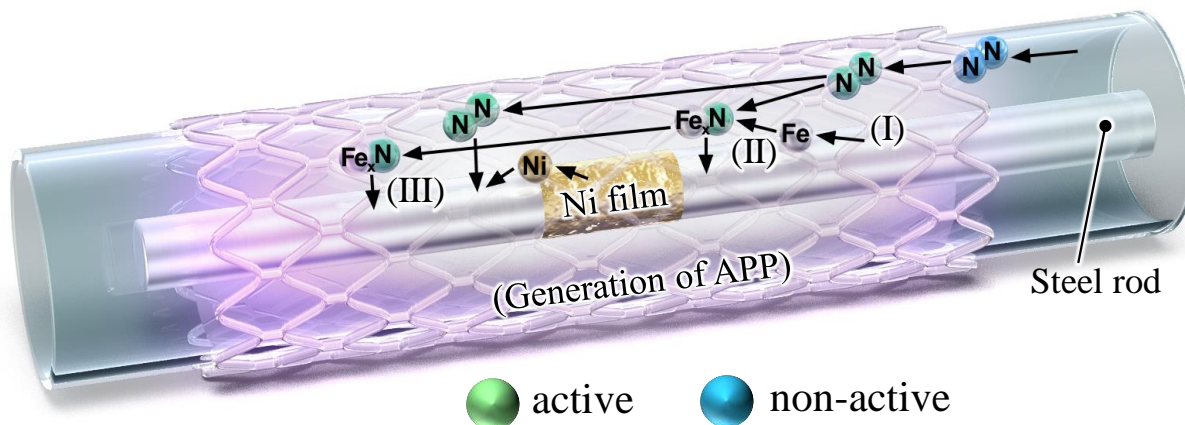
➤ Ni薄膜の下流(A)では、鋼表面のNiの検出強度が増加

被処理丸棒（鋼）  
表面の元素分析結果→

|         | Region A  | Region B  | Region C  |
|---------|---|---|---|
| (b) SEM | <br>100 μm   | <br>100 μm   | <br>100 μm   |
| (c) Fe  | <br>100 μm   | <br>100 μm   | <br>100 μm   |
| (d) Ni  | <br>100 μm  | <br>100 μm  | <br>100 μm  |
| (e) N   | <br>100 μm | <br>100 μm | <br>100 μm |

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であったNH<sub>3</sub>ガスや真空装置の使用を解決し、大気圧・室温・N<sub>2</sub>ガスによって鋼表面の窒素量を増加させることに成功した。
- 別の効果として、追加の材料を設置することで鋼表面に窒化層以外の皮膜を形成できることが可能となった。



## 想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、強度部材に適用することで機械構造物の小型・軽量化のメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、コーティングの効果も期待される。
- また、達成された室温窒化の改質効果に着目すると、生体医療分野に展開することも可能と思われる。

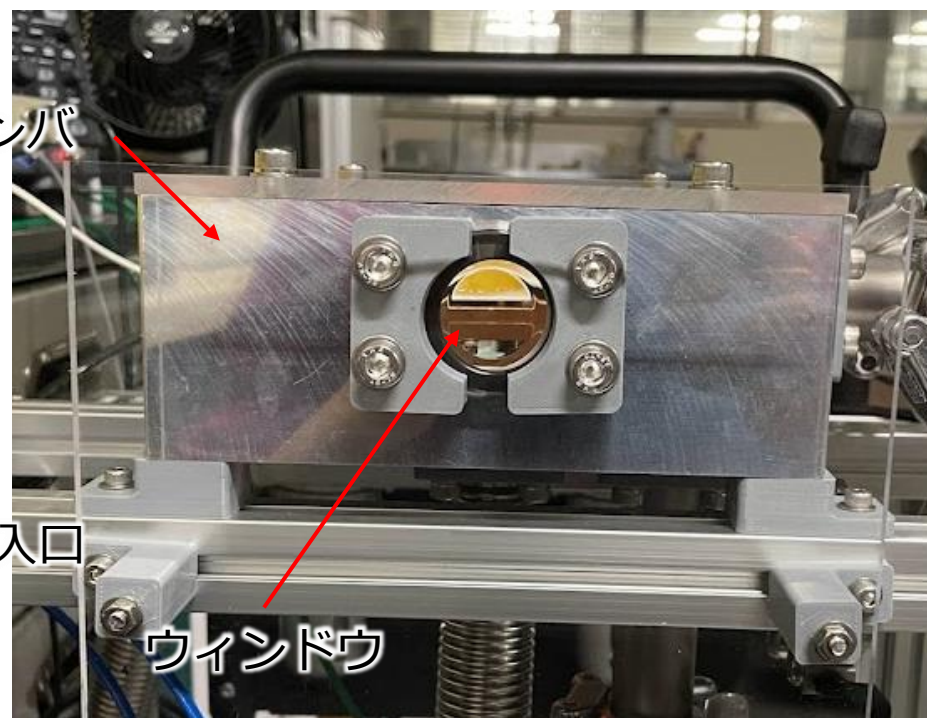


## 実用化に向けた課題

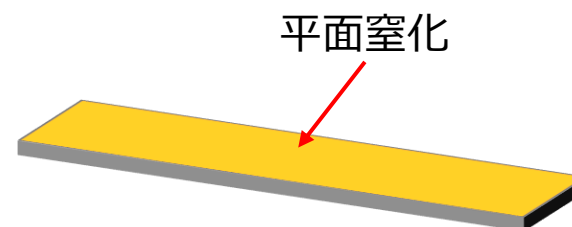
- 現在、大気圧プラズマによって室温窒化が可能のところまで開発済み。しかし、力学特性評価が未実施である。
- 今後、疲労試験に関する実験データを取得し、機械構造物の信頼性向上に寄与するプロセス条件探索を行っていく。
- 実用化に向けて、「低温処理」も視野に入れて力学特性を向上できるよう技術を確立する必要もあり。

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (低温処理の例)

## 平面窒化システム



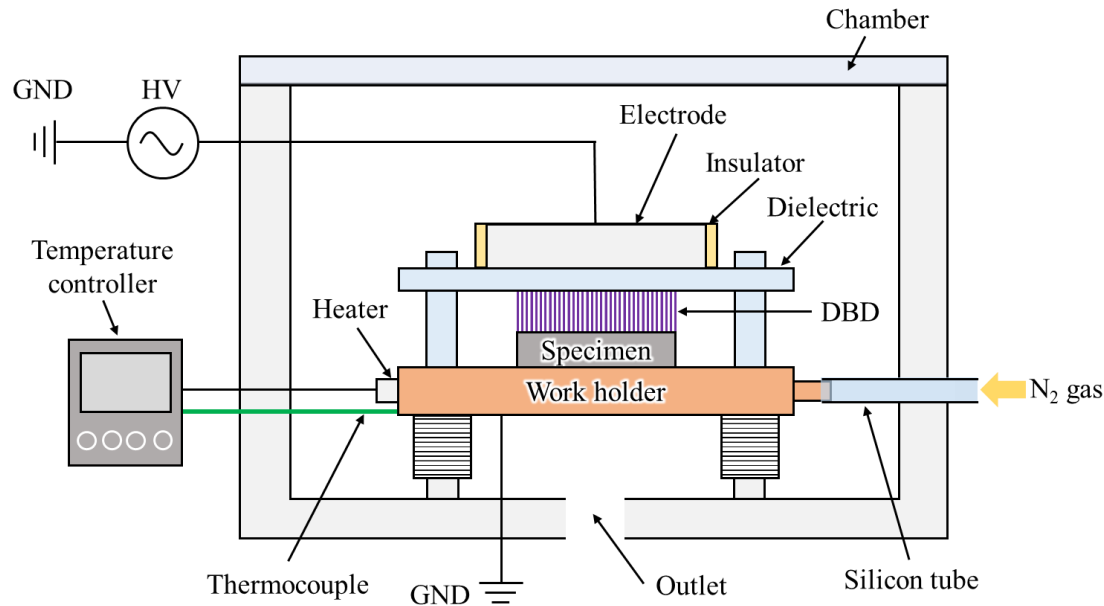
- チャンバ内の**雰囲気制御**が可能
- チャンバ内に大気圧プラズマ生成ユニット
- ウィンドウから放電の様子を観察可能



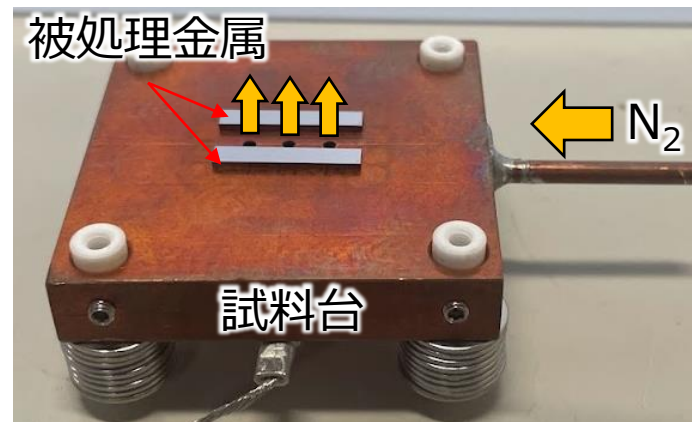
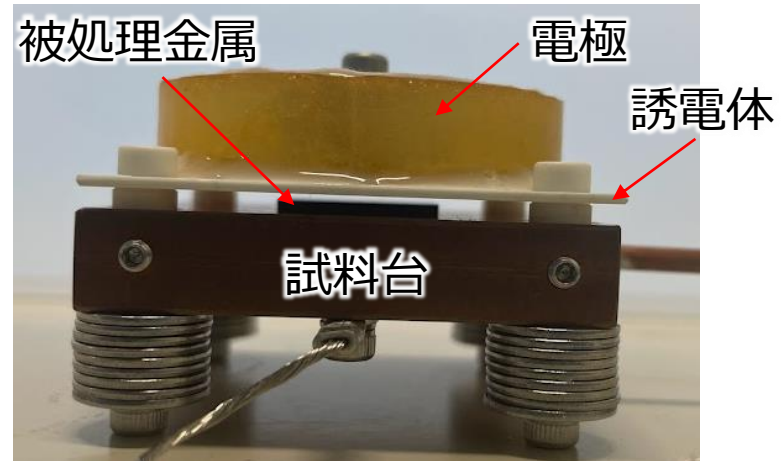
# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (低温処理の例)

## 平面窒化システム

### 装置模式図



### プラズマ生成ユニット

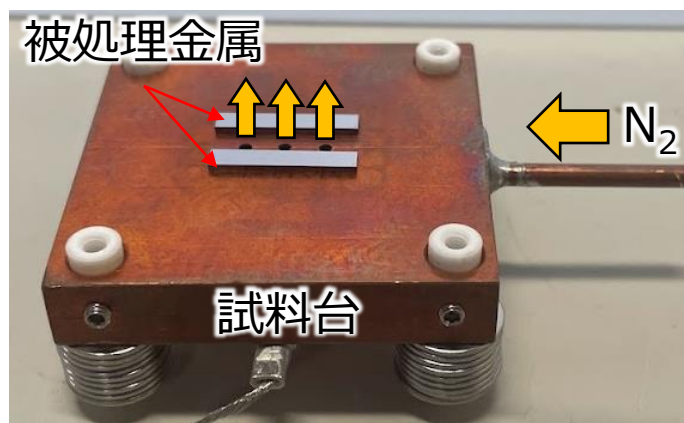
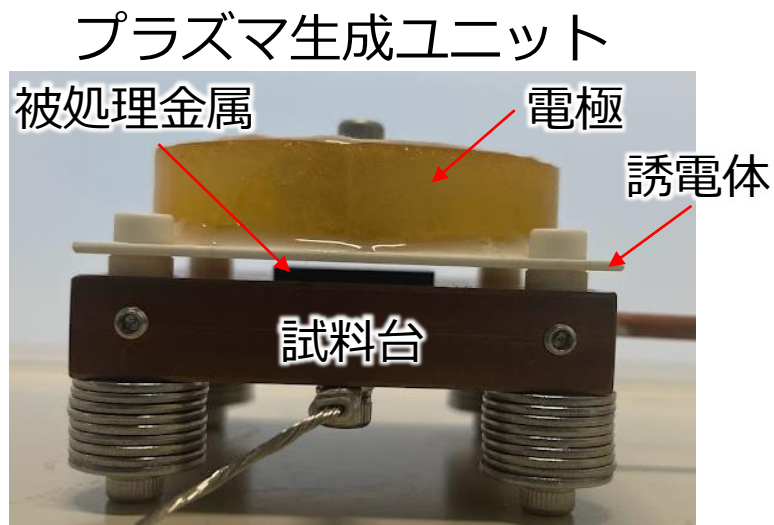
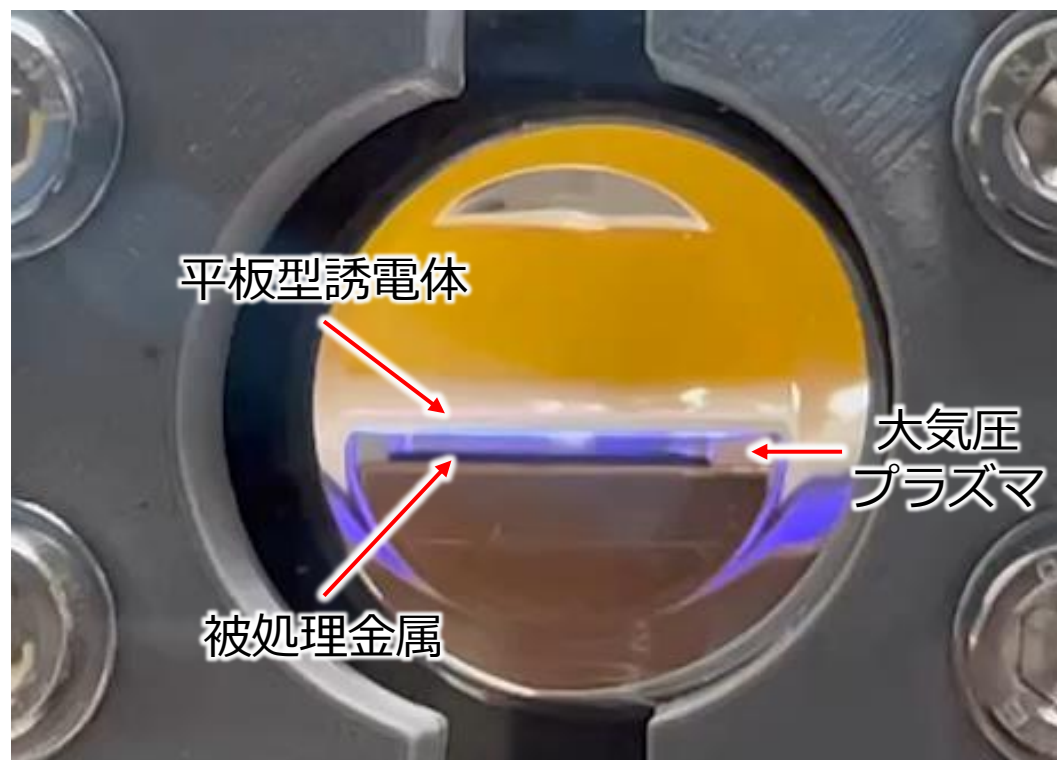


- 誘電体に**平板型アルミナ**, アルミ板と被処理金属を電極として誘電体バリア放電 ⇒ **被処理面全域**に**大気圧プラズマ**を生成
- **ヒーター**を具備 ⇒ 被処理金属の**加熱が可能**
- シリコンチューブを介して試料台内部からN<sub>2</sub>ガスを流入

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (低温処理の例)

## 平面窒化システム

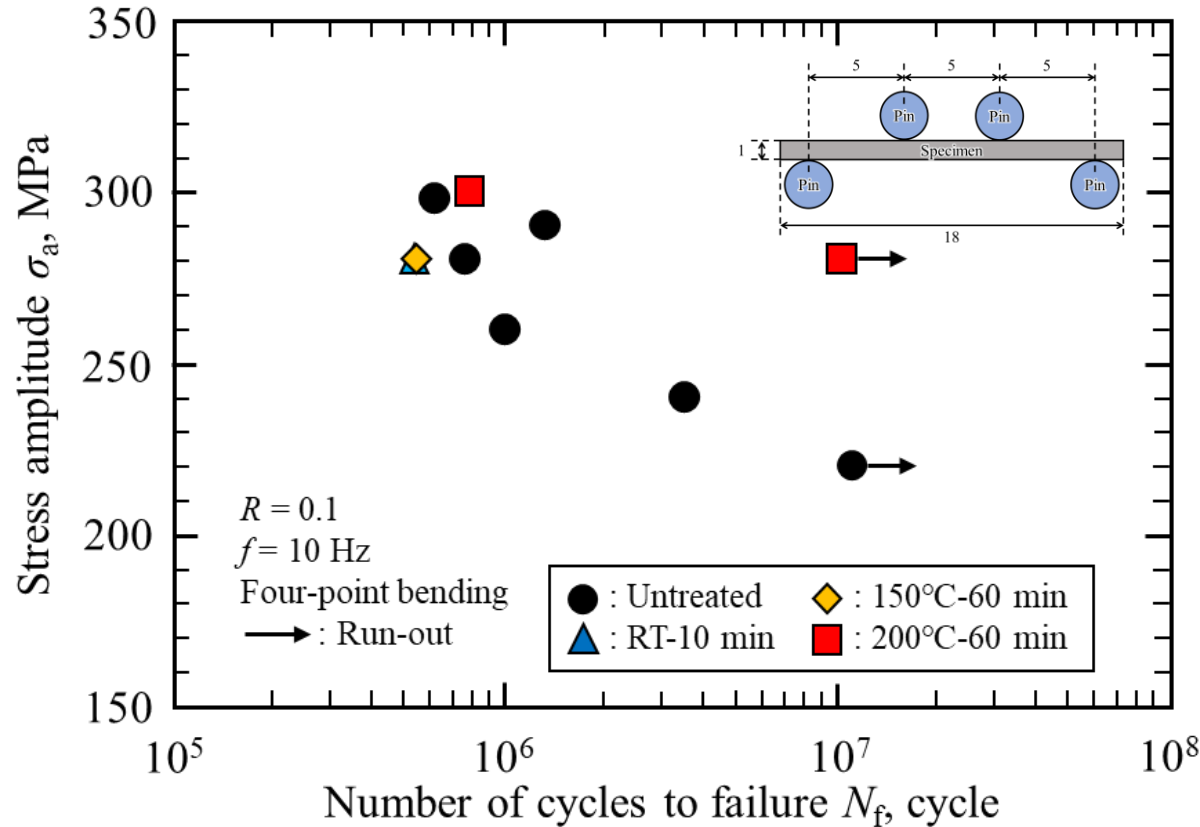
(動画)



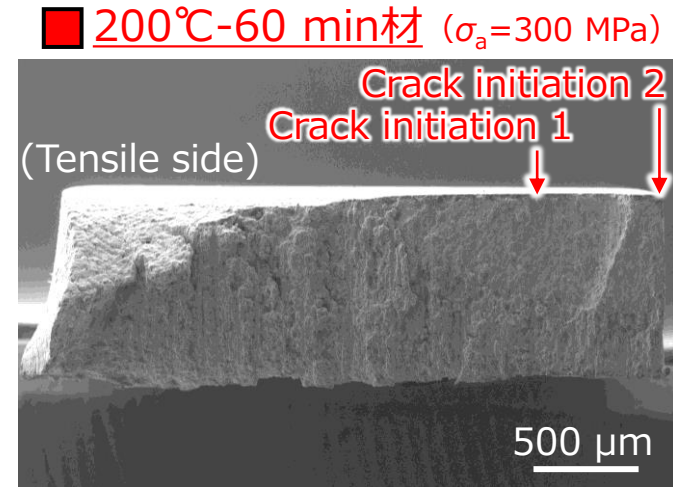
- 誘電体に**平板型アルミナ**，アルミ板と被処理金属を電極として誘電体バリア放電 ⇒ **被処理面全域**に**大気圧プラズマ**を生成
- **ヒーター**を具備 ⇒ 被処理金属の**加熱が可能**
- シリコンチューブを介して試料台内部からN<sub>2</sub>ガスを流入

# 大気圧プラズマを利用した窒化処理 (低温処理の例)

## □ 疲労試験結果 (四点曲げ疲労試験)



## 破面観察結果



## 200°C-60 min材

- 応力振幅280 MPaにおいて繰返し数 $10^7$ 回で未破断  
⇒ 表面硬化層の形成および圧縮残留応力の生起に起因

大気圧プラズマ処理により硬化層が形成され、**疲労特性が向上**

# 企業への期待

- 未解決の力学特性評価については、発表者の技術により達成できると考えている。
- 熱処理やプラズマに関する技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、低融点材料の窒化を検討中の企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 企業への貢献、PRポイント

- 本技術は加熱せずに表面改質することが可能なため、装置導入の敷居を下げることでより企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 窒化処理方法、窒化処理装置及び表面改質処理方法
- 出願番号 : 特願2023-192250  
(特願2022-182545の国内優先出願)
- 出願人 : 国立大学法人静岡大学
- 発明者 : 菊池将一、中澤謙太、大橋龍生、佐伯翔太郎



## 産学連携の経歴

- 2011年-2013年 JST A-STEP事業に採択
- 2012年-2014年 JST A-STEP事業に採択
- 2021年-2024年 AGC(株)と共同研究実施
- 2022年-2025年 ヤマハ発動機(株)と共同研究実施
- 2023年-2025年 小山鋼材(株)と共同研究実施
- 2024年-2025年 中央発條(株)と共同研究実施
- 2020年-2024年 JSTさきがけ事業に採択

# お問い合わせ先

静岡大学

イノベーション社会連携推進機構

産学連携推進部門

大下 晋

T E L 053-478-1701

e-mail [sangakucd@adb.shizuoka.ac.jp](mailto:sangakucd@adb.shizuoka.ac.jp)